

# Karakterisering av håltransportlager i Perovskitsolceller

Sofia Forsblom, 36591

Avhandling pro gradu i fysik

Handledare: Mathias Nyman

Andra handledare: Staffan Dahlström

Arbetets övervakare: Ronald Österbacka

Fakulteten för naturvetenskaper och teknik

Åbo Akademi

18 januari 2020

## : Abstrakt |

Klimatförändringarna leder till krav på effektiva anordningar för energiförsörjning, som även kan tillverkas till låga priser. En av de mest lovande tillämpningarna, perovskitsolceller, utnyttjar den renaste energikällan, solen. Dessa hybrid organiska-oorganiska solceller besitter en enorm potential och har rekordsnabbt uppnått höga prestandavärden.

En av de viktigaste komponenterna i perovskitsolceller är det selektiva håltransportlagret, som bidrar märkbart till den höga prestandan. Det krävs dock vidare forskning för att utveckla alternativa håltransporterande material som kan ersätta den mest använda, små molekylen Spiro-MeOTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene]. Trots dess stora framgång, lider Spiro-MeOTAD av en låg intrinsisk mobilitet och dopningen som används för att öka denna påverkar stabiliteten hos den slutgiltiga anordningen. Utöver detta är Spiro-MeOTAD ett dyrt material att tillverka, med komplicerade metoder för att uppnå en hög sublimationsgrad.

På grund av att Spiro-MeOTAD lider av en låg intrinsisk mobilitet och att det krävs flera dopningsämnen för att uppnå ett tillräckligt högt mobilitetsvärde för att kunna användas som ett effektivt håltransporterande material, är det viktigt att karakterisera mobilitetens värde. Detta arbete inkluderar en karakterisering av det intrinsiska mobilitetsvärdet hos Spiro-MeOTAD och även dopningkoncentrationens värde i de dopade proverna Spiro-MeOTAD+FK209[Co(t-BuPyPz)3(TFSI)3] och Spiro-MeOTAD+LiTFSI[lithiumbis(trifluoromethylsulphonyl)imide]+t-BP[4-tert-butylpyridine]. Hålmobilitetens värde i odopad Spiro-MeOTAD bekräftar det faktum att dopning krävs för att tillverka en högpresterande perovskitsolcell. De mycket varierande mätningarna för de dopade proverna belyser det faktum att ytterligare kompletterande mätningar krävs för att kunna dra några konkreta slutsatser, samtidigt som det kunde tänkas vara ett resultat av svårigheten att reproducera filmerna. Reproducerbarheten av perovskitsolceller är ett av flertalet problem som behöver överkommas för att sist och slutligen kunna erbjuda kommersiellt framgångsrika perovskitsolceller.

# Innehåll

<b>Innehåll</b>	<b>ii</b>
<b>1 Introduktion</b>	<b>1</b>
<b>2 Teori</b>	<b>2</b>
2.1 Solceller . . . . .	2
2.2 Perovskitsolceller . . . . .	5
2.2.1 Perovskitmaterial . . . . .	7
2.2.2 Struktur . . . . .	8
2.2.3 Egenskaper . . . . .	9
2.2.4 Arkitektur . . . . .	10
2.3 Laddningsseparering i solceller . . . . .	12
2.3.1 Laddningsseparering i perovskitsolceller . . . . .	14
2.3.2 Selektiva kontakter i perovskitsolceller . . . . .	16
2.3.3 Håltransporterande material . . . . .	19
2.3.4 Spiro-MeOTAD . . . . .	22
<b>3 Metoder</b>	<b>26</b>
3.1 CELIV-metoden . . . . .	28
3.2 Foto-CELIV . . . . .	29
3.3 Dopnings-CELIV . . . . .	30
<b>4 Experimentellt</b>	<b>31</b>
4.0.1 Odopad Spiro-MeOTAD . . . . .	31
4.0.2 Dopad Spiro-MeOTAD . . . . .	33
<b>5 Resultat och diskussion</b>	<b>34</b>
5.1 Odopad Spiro-MeOTAD . . . . .	34
5.2 FK209-dopad Spiro-MeOTAD . . . . .	36
5.3 LiTSFI-dopad Spiro-MeOTAD . . . . .	38
<b>6 Slutsatser och sammanfattning</b>	<b>39</b>
<b>Referenser</b>	<b>42</b>

# 1 Introduktion

I dagens moderna samhälle råder en växande oro över den globala uppvärmningen och klimatförändringarna orsakade av förbränning av fossila bränslen. Ytterligare beror framtidens energikrav kraftigt på tillgången till billiga och rikliga energikällor, samtidigt som det krävs en utveckling av miljövänliga och förnybara koldioxidneutrala energisystem. [1-3,32-34]

För tillfället uppfylls världens energikrav till största delen av förbränningen av olja, kol och naturgas, vilket har en skadlig inverkan på miljön samtidigt som den påskyndar den globala uppvärmningen. Tack vare att andelen elektricitet genererad av förnybara energikällor som hydroelektrisk energi, vindenergi, vågenergi, biomassa, geotermisk energi och solenergi, ökas kan man göra stora förbättringar för vår planets hållbara utveckling. Då kraven att röra sig mot rikliga och förnybara energikällor ökar, leder detta även till stora forskningsinitiativ för att upptäcka nya anordningar med låga produktionskostnader och höga verkningsgrader.[3-5]

Fotovoltaik anses vara en idealisk energiomvandlingsprocess som kan möta dessa krav och nya sorters fotovoltaiska anordningar erbjuder löften om att åtgärda de rådande energi- och miljöproblemen. Det är ingen överraskning att forskning och utveckling inom fotovoltaik vuxit extremt snabbt, i hopp om att kunna utnyttja världens mest rikliga och rena av de tillgängliga förnybara energikällorna, solljus. Solljus är en resurs som förser obegränsad, hållbar energiförsörjning med minimal skadlig inverkan på miljön. [6,7,35,40-43]

Fotovoltaiska solceller är ett av de allra mest effektiva sätten att ta till vara på solenergi, och de är anordningar som gör en direkt konvertering av solljus till elektricitet, där solenergin har potentialen att förse 23 000 TW. Fotovoltaik är en idealisk energikälla, där solstrålar kan konverteras till elektricitet med hjälp av enbart ett elektrondonerande material och ett elektronaccepterande material. Fotovoltaiska anordningar är en engångsinvestering och kräver så gott som ingen underhållning. Fotovoltaiska anordningar baserade på kristallina, icke-organiska material har redan nått imponerande energiomvandlingsverkningsgrader (eng. power conversion efficiency, PCE) på över 28 % i pn-övergångs-anordningsstrukturer och 37 % i multiövergångs-anordningsstrukturer under fullständig solbelysning (eng. full sun illumination) och används över hela jordklotet. Solceller baserade på andra halvledare har också uppvisat höga verkningsgrader på över 20 %. Kristallina kisel-solceller tillsammans med tunnfilmssolceller baserade på halvledare, som ofta kallas första respektive andra generationens fotovoltaik, utgör i nuläget den största andelen av den kommersiella marknaden inom fotovoltaik. [1,3,4,7,12,43]

Dock har denna konventionella fotovoltaik lidit av höga produktions- och energikostnader och även höga priser för råmaterialen, vilket leder till långa återbetal-

ningstider både finansiellt och i fråga om energi. Kristallina kiselceller har trots detta kontinuerligt utvecklats i fråga om ökningen av deras verkningsgrad och reducerade tillverkningskostnader under de senaste 40 åren. På vissa ställen i världen är de vid nuvarande priser till och med kapabla att producera elektricitet till priser jämförbara med elektricitet genererad av fossila bränslen. Kravet att kunna ta till vara på ljus på ett effektivt sätt pressar det vetenskapliga samhället att hitta nya vägar för energiomvandling vilket har lett till uppfinnandet av nya fotovoltiska teknologier, så som tredje generationens alternativ, där perovskitsolceller i synnerhet erbjuder låga tillverkningskostnader tillsammans med hög prestanda. Perovskitsolceller har därmed möjligheten att i framtiden komplettera och ersätta kiselbaserad teknologi. [1-4,6,41-44]

Tredje generationens fotovoltaik, som även utnyttjar nya koncept som tandemstruktur, extrahering av varma bärare (eng. hot carrier), flerfaldig generering av excitoner, multibanddesign och termisk fotovoltaik, anses vara mera kostnadseffektiva, pålitliga och hållbara alternativ för energikällor och har blivit fokuspunkten av vetenskapligt och teknologiskt bedrivande under de senaste två årtiondena [7]. Dock kommer det att krävas ytterligare utveckling av dessa framväxande teknologier innan tillräckligt höga verkningsgrader uppnås för att klara av att tävla med de redan etablerade teknologierna inom de stora energimarknaderna.

## 2 Teori

### 2.1 Solceller

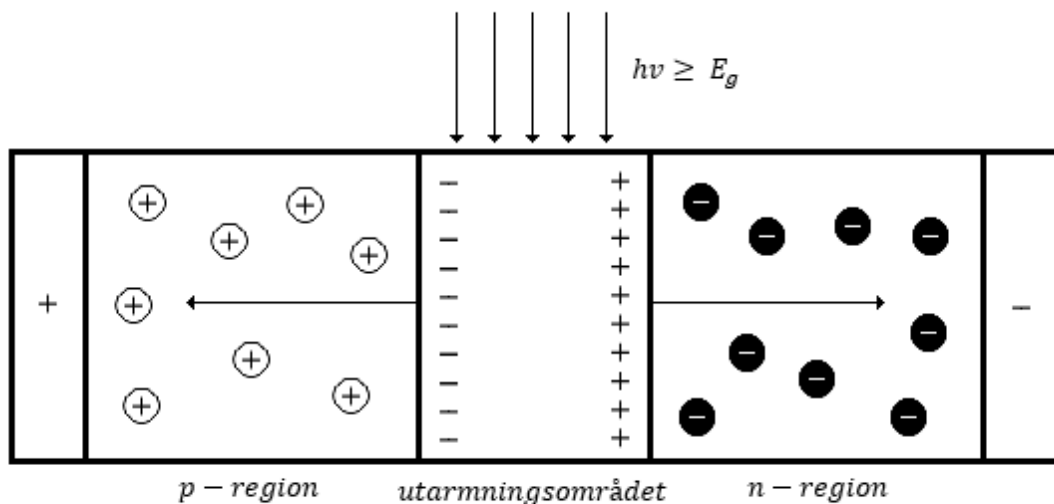
Tack vare solenergin möjligheter har det skett ett stort forskningsinitiativ inom fotovoltaik, med fokus på att hitta en lämplig anordning med låga produktionskostnader samt höga verkningsgrader. En solcell är vilkensomhelst anordning som använder solstrålning för att driva elektrisk ström. En mycket vanlig sort av solceller är en halvledare där det finns en spänning över en p-n övergång där fotoner från solljus träffar ytan. Ett solbatteri består av flera solceller och en solpanel är en stor, platt samling av solceller som riktas så att maximal mängd av solstrålning erhålls. En solskena är en ansamling av många tusentals individuella solceller, kopplade på ett passande sätt för att förse DC kraftnivåer på ett par watt till tiotals kilowatt. [8-10]

En av de viktigaste tillämpningarna av solceller är inom utforskningen av rymden, där solceller används bland annat som energikälla på rymdfarkoster och konstgjorda satelliter. Tillhandahållandet av elektrisk kraft för rymdfarkoster är möjligen det mest grundläggande kravet för satellitnyttolast. Kraftsystemsfel resulterar i förlusten av rymduppdrag, och det är intressant att notera att många av de tidigare

satellitsystemen misslyckades pga. en sådan förlust[10].

En fotovoltaisk cell är en elektronisk anordning som med hjälp av den fotovoltaiska effekten producerar en elektromotorisk kraft eller emf. Det mest vanliga exemplet på en fotovoltaisk cell är solcellen, där den vanligaste sortens bas är en neutral p-n övergång. Andra sorters fotovoltaiska celler använder sig till exempel av en metall-halvledarövergång, där deras funktioner baserar sig på bildandet av en potentialbarriär över den neutrala övergången. Denna sorten av fotovoltaisk cell kallas ofta för en likriktarfotocell eller barriärskiktfotocell. [8,10]

Den fotovoltaiska effekten uppstår då en övergång existerar mellan olika material som utsätts för elektromagnetisk strålning, oftast inom intervallet nära ultraviolett till infrarött. De olika materialen kan till exempel vara en metall och en halvledare eller två halvledare med motsatt polaritet, där kombinationen av de två olika materialen bildar en Schottky barriär respektive en p-n övergång. Om till exempel kisel används kan det möjligen vara dopat med bor för att bilda p-typ material (elektronbrist) och med fosfor för n-typ material (elektronöverflöd). Utan belysning uppnår övergången ett jämviktsläge i vilket ingen ström flyter. [8,10]



Figur 1. Illustration av en solcells drift. Cellen är här tillverkad för att skapa en p-n övergång. Fotoner som härstammar från solljuset exciterar elektronerna i ledningsbandet på n-sidan av övergången och skapar därmed hål på p-sidan. Dessa elektroner och hål dras ifrån övergången i motsatt riktning och blir en del av en extern ström. [11]

I det fallet att solcellen, i detta exempel en p-n övergång (figur 1), utsätts för ljus, kommer den infallande strålningen ge energi till elektroner i valensbandet och elektron-hål par genereras, då den infallande strålningens energi är större än bandgapets energi. Optisk absorption är väldigt stark för direkta bandgap och är mindre kraftig för indirekta bandgap. De skapade elektronerna och hålen annihileras snabbt i de flesta områden av halvledaren. Dock kan elektron-hål par som skapas i utarmningsområdet som finns runt p-n övergången, till följd av det inbyggda elektriska fältet i denna region, korsa energibarriären. Elektroner som skapas flyter till vänster in i den n-dopade regionen och hål som skapas flyter till höger in i den p-dopade regionen. I båda fallen, rör sig den laddade strömmen till höger; negativt flyter mot vänster och positivt flytande mot höger räknas som ström flytande mot höger, och på detta sätt kan en p-n övergång skapa en ström spontant, endast genom att den utsätts för ljus. Det uppstår således en framåtspänning över den belysta övergången och användbar elektrisk kraft kan föras över till en extern krets. [8-10]

Den ingående fotonenergin som behövs för detta måste överstiga bandgapet, som beror på materialet, visas i tabell 1. Fotoner med överflödig energi skingras som värme inom cellen vilket minskar på effektiviteten. Ökning i celltemperatur resulterar i en minskning i öppenkretsspänningen med endast en minimal ökning i kortslutningsström. [10]

Material	Bandgap [eV]	Maximal våglängd [ $\mu\text{m}$ ]
Si	1,12	1,12
CdS	1,2	1,03
GaAs	1,35	0,92
GaP	2,24	0,554
CdTe	2,1	0,59

Tabell 1. Egenskaper hos halvledarmaterial.

## 2.2 Perovskitsolceller

Forskningsinitiativet inom utvecklingen av nya sorters fotovoltaiska anordningar har lett till upptäckten av perovskitsolceller, som använder sig av hybrid organisk-oorganiska perovskitmaterial som aktivt lager i solcellen, och forskningen har gjort stora framsteg på kort tid. Det stora intresset har väckts tack vare perovskitsolcellernas höga fotovoltaiska prestanda och tillverkningens låga kostnader. Dessa perovskitsolceller har uppnått den snabbaste ökningen i verkningsgrad för vilkensomhelst sorts fotovoltaisk teknik, tack vare perovskitmateriallets fantastiska egenskaper, som till exempel optiskt höga absorptionsegenskaper och en balanserad laddningstransport med långa diffusionslängder. Denna betydelsefulla utveckling som har åstadkommit med en rekordsnabb ökning av PCE är ett resultat av Miyasakas et al. ursprungliga arbete som utnyttjade perovskitmaterial i en variation på DSSC-konfigurationen (eng. Dye-sensitized solar cell). [4,6,13-16]

Många andra fotovoltaiska teknologier lovar också låga kostnader för solenergi, allt från tunnfilms ångdeponerade halvledarbaserade solceller, till exempel CdTe eller CIGS [46,47], till solceller baserade på organiska halvledare, hybrid kompositer eller oorganiska halvledare [42,48-49]. Perovskitsolceller tillhör tredje generationens fotovoltaik och forskningen om deras användning som aktivt lager i tunnfilmssolceller har blivit allt intensivare efter den första rapporterade PCE:n på 3,4% år 2009. Perovskitsolceller har tillverkats i en rad olika morfologier och med en mängd olika kemikaliska kompositioner och prepareringssätt. Perovskitsolceller har nu börjat uppnå samma PCE:n som andra etablerade teknologier och under en period på 5 år har värdena på PCE:n multiplicerats sex gånger från sitt ursprungliga värde. Dessa verkningsgrader har uppnåtts tack vare intensiv forskning och utveckling, där optimering av perovskitlagrets tillverkningsförhållanden har lett till att en på lång sikt stabil fasttillstånds perovskitsolcell uppnått en PCE på över 19%. [1,4-6,16-18,32-35]

Perovskitsolceller är hybrider av organiska och oorganiska fasttillståndssolceller och de har ytterligare fördelen av lätta tillverkningsmetoder och låga materialkostnader, vilket stärker deras möjlighet att tävla mot de bästa fotovoltaiska tunnfilm-sanordningarna och att ersätta och komplettera den kiselbaserade tekniken. Ett exempel på perovskitmaterialens fördel framom användningen av polykristallint kisel är att det för att uppnå en PCE på 21,3% krävs ett cirka 200 mikrom tjockt aktivt lager av kisel, medan ett 300 nm lager av perovskitmaterial generellt sätt uppnår en högre PCE på 22,1%. Därmed krävs det en väldigt liten mängd material för att tillverka perovskitsolceller och detta möjliggör de låga tillverkningskostnaderna. Även om höga värdena på PCE:n har uppnåtts, uppstår det problem med att konsekvent reproducera tunnfilmssolcellerna och anordningarnas prestanda varierar kraftigt. Dessa problem leder till att väldigt många viktiga frågor behöver besva-



ras, i synnerhet är det nödvändigt att reda ut perovskitsolcellernas arbetsmekanism. [1,4,6,15-17,19,32,34,36,37]

Perovskitmaterial började användas i solceller redan år 2006, detta genom användningen av  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  som färgämne i DSSC med flytande elektrolyt. Det största problemet med dessa anordningar var att de led av låga verkningsgrader, och upplösning eller nedbrytning av perovskitmaterial i de flytande elektrolyterna ledde till att de endast hölls stabila under ett par minuter. Lösningen på detta problem var optimering av perovskitlagret med ett fast-tillstånds håltransporterande material, detta testades ursprungligen av Miyasaka et al. 2008 [50]. Ett stort genombrott skedde år 2012 då det rapporterades om en fasttillstånds perovskitsolcell där Park, Snaith och Grätzel m.fl. lyckades ersätta den flytande elektrolyten med ett håltransporterande lager av småmolekylen Spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-pmethoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene), därmed förbättrades solcellens verkningsgrad drastiskt med en PCE på mellan 8 och 10%. Detta var en av de främsta bedrifterna som satte igång framfarten inom forskningsområdet om perovskitsolceller från och med år 2012 och framåt, där forskningsgrupperna i tillägg till att fokusera på ökningen av perovskitsolcellernas verkningsgrad även riktade sin fokus på design och optimering av själva perovskitmaterial, olika tekniker för deponering, och olika arkitekturer för anordningarna. [4,6,7,14,20,51,52]

En av de mest fördelaktiga egenskaperna hos perovskitmaterial, är dess förmåga att kraftigt absorbera över ett brett våglängdsområde. Detta gör det möjligt för perovskitlagret att fullständigt absorbera över en bred ljusabsorbtionsskala i väldigt tunna filmer. Senare upptäcktes det även att perovskitmaterial uppvisar ambipolärt beteende; de kan fungera som ljusabsorberare, elektronledare, och hålledare, och ett par hundra-nanometer tjockt perovskitlager kan effektivt utföra laddningsgenerering och transportering. Denna upptäckt ledde till utvecklingen av många nya konfigureringar och material för perovskitsolceller. [4,6]

Utöver detta har nyligen en stor del av fokus riktat sig på upptäckten och utvecklingen av olika sorters halvledarmaterial för håltransporten, detta är väldigt viktigt i och med att de flesta sorters arkitekturer av perovskitsolceller kräver ett håltransporterande lager för att effektivt kunna extrahera hål från perovskitmaterial och sedan transportera dem till elektroden. Jämfört med den stora insatsen baserad på upptäckandet av ett så effektivt och idealiskt håltransporterande material som möjligt för perovskitsolcellerna, är det endast en liten mängd av nya material som undersöks för användning som elektronselektiva kontakter. Spiro-MeOTAD, som rapporterades av Grätzel m.fl. redan för två årtionden sedan, är det mest använda och det mest välstuderade håltransporterande materialet. Då det påvisades att laddningsbärarnas mobilitet i Spiro-MeOTAD inte var tillräckligt hög, upptäckte Grätzel et al. ett sätt för att vidare optimera Spiro-MeOTAD:s egenskaper som

halvledarmaterial. Denna optimering innefattade användandet av koboltbaserade dopningsämnen och joniska salter för att genom dopning öka laddningsbärarmobiliteten, där de koboltbaserade dopningsämnena förbättrade Spiro-MeOTAD:s egenskaper genom deras oxidationspotential. En av de större nackdelarna anses dock vara användningen av joniska salter, där det krävs en avvägning mot stabiliteten för att kunna öka laddningsbärarmobiliteten. En mängd olika håltransporterande material, till exempel organiska småmolekyler, ledande polymerer, metallorganiska komplex och icke-organiska halvledare, har använts som håltransportlager i perovskitsolceller och trots att de visat anmärkningsvärda resultat har endast ett fåtal visat sig vara förhoppningsfulla. Bland dessa var det endast PTAA och FDT som klarade av att konkurrera med det klassiska håltransporterande materialet Spiro-MeOTAD, gällande deras egenskaper och i slutändan användbarhet i högpresterande perovskitsolceller. [4,12]

### 2.2.1 Perovskitmaterial

Det huvudsakliga kravet för vilkensomhelst solcellsteknologi är att absorbera ljus och omvandla denna energi från solen till elektricitet. Solljuset som lyser på solcellen är ett brett spektrum av våglängder, där fotoner med lägre energier än bandgapets energi inte absorberas. Från de ovanstående bandgapsexcitationerna relaxerar alla fotoexciterade elektroner ner till ledningsbandet där överloppsenergin förloras som värme. Ett perfekt material för användning i solceller bör klara av att kombinera goda absorptionsegenskaper med effektiva laddningstransportegenskaper. Perovskitmaterial är fantastiska material som uppfyller dessa krav. [4,6,21]

Perovskitmaterial har känts till inom den vetenskapliga världen i redan över ett århundrade och kan vara både naturliga och syntetiska. Perovskit är namnet på mineralen  $\text{CaTiO}_3$ , som upptäcktes av den tyska mineralogen Gustav Rose år 1839 i Uralbergen (och som namngavs efter hans ryska kollega Lev Perovski), och även alla andra föreningar som har samma kristallstruktur, perovskitstrukturen. Det finns en väldigt stor mängd olika perovskitmaterial, allt från ledare till isolatorer, men de som uttryckligen används till solceller eller andra typer av optoelektriska tillämpningar är vanligtvis halvledande hybrid organiska-oorganiska perovskitmaterial. Dessa perovskitmaterial har många egenskaper som är nödvändiga för att kunna tillämpas som solceller, till exempel ett direkt bandgap, kraftigt ljusabsorberande egenskaper, en hög laddningsbärarmobilitet och en liten excitonbindningsenergi. [4,12]

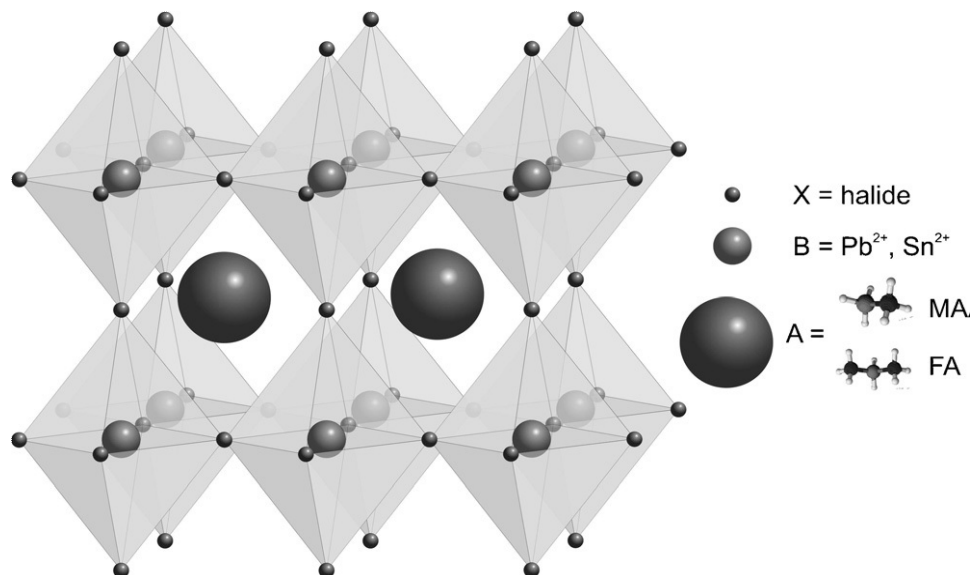
Perovskitmaterial har även använts till en mängd andra sorters fotovoltaiska arkitekturer. Bland annat har hybrid halidperovskiter och deras derivat kunnat utnyttjas till en bred skala av optoelektroniska tillämpningar, till exempel högpresterande fotovoltaisk teknik [3,6,59,60,61], fotodetektorer[62], förstärkningsaktiva anordningar[63-66] och lysdioder [67-71]. [21,22]

Denna breda skala av perovskitmaterialens olika tillämpningar grundar sig på deras fantastiska egenskaper: hög ljusabsorptionskoefficient och fotoluminiscens på filmer vid rumstemperatur [72,73], justerbar ljusabsorption och emission [68,74-76], långräckvidds elektron- och håldiffusionslängder [5,21,57], ferroelektricitet [77,78] och mycket mer. Öppenkretsspänningen  $V_{oc}$ , som är perovskitsolcellens maximalt genererade spänning, reflekterar den maximala energin som kan absorberas från vilken som helst absorberad foton, och skillnaden mellan potentialen hos den absorberade fotonen med lägsta energin som genererar laddning och öppenkretspotentialen vid hel-solbelysning anses vara ett relativt enkelt sätt att mäta den fundamentala energiförlusten. De högsta verkningsgraderna som har rapporterats hittills för perovskitsolceller har uppnåtts huvudsakligen med metylammoniumblyhalid-material. Den viktigaste delen för få en bättre förståelse för perovskitsolceller är att kunna fastställa deras arbetsprincip. Detta kan uppnås genom att fastställa och beskriva de fundamentala baserna hos perovskitmaterial och deras komponenter, som till exempel de optoelektriska och dielektriska egenskaperna. [6,16,22,23]

### 2.2.2 Struktur

Perovskitmaterial är nomenklaturen för vilket som helst material som ges enligt formeln för samma kristallstruktur som mineralen perovskit ( $\text{CaTiO}_3$ ),  $\text{ABX}_3$ , där A och B är katjoner, A har en större radie än B och X är en anjon. Det finns en enorm mängd olika material som antar perovskitstrukturen, med olika egenskaper som till exempel isolerande, antiferromagnetiska, piezoelektriska, termoelektriska, halvledande, ledande och supraledande. [4,6,23]

I de organiska blyhalidperovskitmaterial som i allmänhet används i perovskitsolceller, är A normalt en monovalent organisk metylammonium MA eller formidinium FA katjon eller till exempel joniserad cesium eller rubidium, B en metallisk  $\text{Pb}^+$  eller  $\text{Sn}^+$  katjon från grupp IV, och X är en halidjon, som bland annat kan vara klor, brom eller jod (Figur 2).



Figur 2. Perovskit kristallstruktur. [4]

Den idealiska strukturen är en kubisk kristallstruktur, som är uppbyggd av  $BX_6$  oktaedrar som delar hörn tillsammans, där storleken på A-kationen är speciellt kritisk för att bilda en tätpackad struktur då den bör passa in i det mellanrum som byggs upp av de åtta oktaedrarna i 3D-strukturen (Figur 2). Beroende på storleken på jonerna kan kristallstrukturen skilja sig från den idealiska kubiska kristallstrukturen, till exempel riskerar kristallstrukturen att förstöras i sådana fall att A-kationen är alltför stor. Även vid lägre temperaturer kan mindre symmetriska strukturer förekomma hos perovskitmaterial, som till exempel tetragonala eller ortorombiska, som ett direkt resultat av förvrängningen hos oktaedern  $BX_6$ . [4,23]

Genom att variera A, B och X jonerna kan man justera perovskitmaterialens optoelektriska egenskaper, där en relativt mindre jonradie av X favoriserar bildandet av kubiska strukturer. Då A, B eller X varieras kan man justera bandgapet från det ultraviolette till den infraröda regionen. [4,14,23]

### 2.2.3 Egenskaper

Perovskitmaterial har en mängd utstående intrinsiska egenskaper, till exempel ljusabsorption i den synliga till nära-infraröda regionen, hög släckningskoefficient, långa elektron- och håldiffusionslängder, ett direkt bandgap och höga laddningsbärarmobiliteter. Andra nämnvärda egenskaper viktiga för fotovoltaiska tillämpningar inkluderar hög dual elektron- och hålmobilitet, stora absorptionskoefficienter, en stark tolerans mot defekter och ytliga punktdefekter, godartade gränsytesrekombinationseffekter och reducerad ytrekombination. Perovskitmaterial är förhållandevis mångsidiga material och som tidigare nämnt kan deras egenskaper justeras genom att byta ut katjonerna eller anjonerna. [14,24]

Laddningsbärarnas långa diffusionslängder i perovskitmaterial rapporterades av Sum och Snaith m.fl. oberoende av varandra, specifikt cirka 100 nm för  $CH_3NH_3PbI_3$  och cirka 1000 nm för  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ . Nyligen har man även upptäckt diffusions-

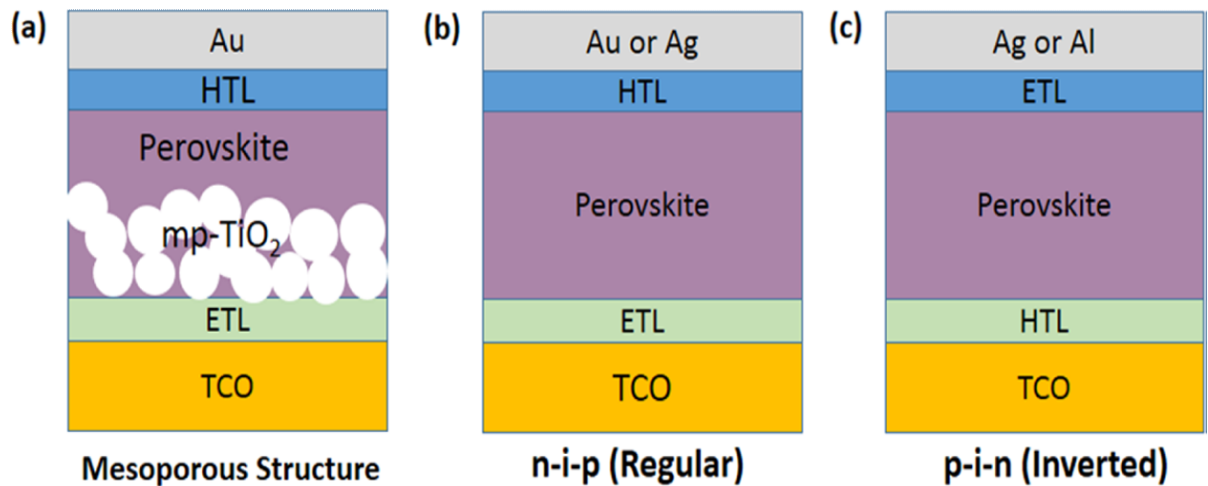
längder på större än  $175\text{ }\mu\text{m}$  i enskilda kristaller. En annan av perovskitmaterialens viktiga egenskaper är att de uppvisar ett ambipolärt beteende, vilket är en indikation på att de själva kan transportera både elektroner och hål. De långa diffusionslängderna för elektronerna och hålen tillsammans med perovskitmaterialens ambipolära natur gör det möjligt att utnyttja en plan arkitektur. [14,21,57,58]

För att kunna använda sig av tillämpningar av perovskitsolceller i praktiken, krävs en pålitlig och stabil prestanda, men resultat från forskning har visat att perovskitmaterialens stabilitet är ett kritiskt problem. Det huvudsakliga problemet kommer ifrån själva perovskitmaterialens instabilitet, då perovskitmaterialet bryts ned till  $\text{PbI}_2$  och  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ , som följs av nedbrytning till  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  och  $\text{HI}$ , då det utsätts för höga fuktnivåer. Stabiliteten vid gränsytorna är ett annat problem att ta i beaktande, i och med att flertalet av de organiska laddningstransportlagren som vanligen används kan reagera kraftigt med den omgivande luftens syre och vatten, vilket främjar degradering av anordningen. [14]

Dock kan även gränsytorna förbättra perovskitsolcellernas stabilitet, där det i slutändan är perovskitmaterialens intrinsiska egenskaper som kommer att förorsaka det största problemet för långtidsstabiliteten. Perovskitmaterial kan även reagera med olika elektrodmaterial som till exempel  $\text{Ag}$  och  $\text{Al}$ , i det fallet att de ligger i direkt kontakt med varandra. Perovskitmaterial bryts även ned då de utsätts för ljus under långa perioder. Då perovskitmaterialet bryts ned, vilket vanligtvis detekteras som en förändring i perovskitlagrets absorption, varierar färgen från mörkbrunt till en gulaktig färg [22]. En av de möjliga riktningarna perovskitsolcellsforskningen kan ta är att utveckla stabila perovskitmaterial. [14]

#### 2.2.4 Arkitektur

På basen av perovskitmaterialens unika egenskaper kan perovskitsolceller tillverkas enligt olika strukturer och de två huvudsakliga strukturerna som har utvecklats är den mesoskopiska nanostrukturen och den plana strukturen. Figur 3 visar schematiska anordningsstrukturer och energetik. [4,16,23]



Figur 3a) Den mesoskopiska nanostrukturen med ett mesoporöst TiO<sub>2</sub>-lager och b) den vanliga plana n-i-p-strukturen och c) den inverterade plana p-i-n-strukturen utan mesoporösa TiO<sub>2</sub>-lager. Tunnfilmen av elektrontransportlagret ETL på TCO är n-typens halvledare och HTL står för håltransportlagret gjort av ett håltransporterande material HTM. I den mesoskopiska strukturen kan elektroner samlas in antingen direkt eller också via TiO<sub>2</sub>-lagret. [14]

I perovskitsolceller tillverkade enligt den mesoskopiska nanostrukturen infiltreras det aktiva lagret av perovskitmaterialet en mesoporös metalloxid, som till exempel kan vara n-typens TiO<sub>2</sub> eller en elektronblockerande, isolerande dielektrisk oxid, exempelvis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Den mesoskopiska nanostrukturen är uppbyggd enligt följande; ovanpå ett FTO eller ITO överdraget glasprov ligger ett tunt och kompakt TiO<sub>2</sub>-lager på cirka 20-50 nm och som följande lager finns ett cirka 100-300 nm tjockt lager av mesoporöst TiO<sub>2</sub>-scaffold. Detta mesoporösa TiO<sub>2</sub>-lager infiltreras av perovskitmaterialet och ovanpå detta lager ligger ett cirka 100-300 nm tjockt håltransportlager av ett organiskt eller oorganiskt håltransporterande material, som ligger i direkt kontakt med metallektroden, som är exempelvis guld eller silver.

Tillverkningstekniken och valet av det håltransporterande materialet avgör tjockleken på håltransportlagret, vilket påverkar effektiviteten av laddningsutvinningen. Det mesoporösa TiO<sub>2</sub>-lagret hjälper att skapa en homogen film på ett större område, tack vare att det bildas en övergång med låg ohmsk resistans, och lagret agerar även som transporterare av elektroner. Flera milstolpar för perovskitsolcellernas anordningsprestanda har uppnåtts genom användningen av den mesoskopiska nanostrukturen. [4,14]

Den plana strukturen utvecklades som ett resultat av perovskitmaterialets ambipolära natur, vilket innebär att man inte behöver använda ett mesoporöst lager av TiO<sub>2</sub>. Därmed kan man använda sig av en plan heteroövergångskonfiguration

och detta eliminerar behovet av de höga temperaturerna som skulle krävas för att tillverka det mesoporösa  $\text{TiO}_2$ -lagret. Perovskitsolceller tillverkade enligt den plana strukturen, som visas i figur 3b), har en liknande arkitektur som den mesoskopiska nanostrukturen, men det mesoporösa lagret tas helt och hållet bort och det fasta intrinsiska perovskitlagret ligger emellan en kompakt  $\text{TiO}_2$  n-typens kontakt och en kompakt HTM p-typens kontakt. Den plana strukturen indelas i två kategorier, detta beroende på vilken selektiv kontakt som används som bottenkontakt.[4]

Den inverterade plana konfigurationen är en struktur för perovskitsolceller där perovskitmaterialet deponeras på ett hålb blockerande lager, till exempel PEDOT:PSS eller  $\text{NiO}$ ,  $\text{MoO}_3$ , och hålen samlas genom botten FTO/ITO elektroden. Den första inverterade plana strukturen hos perovskitsolceller använde sig av en liknande anordningsstruktur som den organiska solcellen och flertalet laddningstransportlager som användes i den organiska solcellen har med stor framgång överförts till perovskitsolceller. P-i-n strukturen hos perovskitsolceller har visat verkningsgrader så höga som 18%, lägre tillverknings temperatur, flexibilitet och ytterligare, obetydliga J-V hystereseeffekter. [4,14]

## 2.3 Laddningsseparering i solceller

De drivande krafterna för laddningsbärrartransport i en halvledare är gradienterna av quasi-Fermienergierna, dock är enbart dessa inte tillräckligt för att förorsaka selektiv laddningsbärrartransport och bägge laddningsbärrare drivs till båda kontaktarna. Separeringen och den selektiva transporten av elektroner och hål till olika terminaler baserar sig i grunden på att etablera olika konduktiviteter för vardera av dem i olika delar av anordningen. Den nödvändiga selektiviteten uppnås därmed tack vare skillnader i konduktiviteter hos elektroner och hål i två distinkta regioner av anordningen, där det för den ena laddningsbärraren tillåts transport till en kontakt medan transporten blockeras till den andra kontakten. I närheten av den kontakt till vilken vi vill att endast elektroner flyter, bör elektronernas konduktivitet vara stor och hålens konduktivitet liten, denna kontakt är således elektronkontakten, vilket är solcellens negativa terminal. Enligt samma logik, bör hålkonduktiviteten vara stor och elektronkonduktiviteten liten i närheten av hålkontakten, som är solcellens positiva terminal. [25]

Denna allmänna designregel förklarar vad det är som gör att en p-n övergång fungerar som en solcell, detta tack vare manipuleringen av koncentrationerna av elektroner och hål genom dopning. En hög elektronkonduktivitet och en liten hålkonduktivitet förses av n-dopning nära elektronkontakten, vilket skapar en hög koncentration av elektroner och en låg koncentration av hål. På motsvarande sätt förses höga hålkonduktiviteter och små elektronkonduktiviteter av p-dopningen nära hål-

kontakten. Övergången mellan n- och p-sortens material med ett inbyggt elektriskt fält är ovidkommande för laddningsbärarsepareringen, det är endast en konsekvens av att det använts dopning för att uppnå skillnad i konduktiviteten hos elektroner och hål nära kontakterna. [25]

Tillräckligt selektiva konduktiviteter bör uppfylla följande krav:

1. Elektronströmmen i riktning mot elektronkontakten bör inte producera ett spänningsfall på mer än ett par mV över tjockleken av solcellen, för att kunna försäkra en god FF, motsvarande gäller för hålströmmen och hålkontakten.
2. Hålströmmen i riktning mot elektronkontakten bör vara försumbar, även i närvaro av stora drivande krafter i närheten av kontakten. Samma gäller för elektronströmmen och hålkontakten.

Ett annat effektivare sätt att förverkliga en solcell är att försäkra selektiv transport genom användningen av halvledarmaterial med ett större bandgap och därmed en större potential för väldigt olika elektron- och hålkonduktiviteter. I denna struktur placeras en intrinsisk absorberare mitt emellan två tunna, dopade lager med ett stort bandgap, vilket förser den selektiva laddningsbärartransporten. I ena ändan tillåts elektroner i elektrontransportlagret att flyta i riktning mot elektronkontakten, samtidigt som hål blockeras. I den andra ändan av anordningen förser ett håltransportlager en hög hålkonduktivitet och en liten elektron konduktivitet, vilket tillåter att hålen flyter till hålkontakten medan elektronerna blockeras. [25]

Dock försäkrar transportlagrets stora bandgap en mindre konduktivitet av minoritetsladdningsbärare än vad som är möjligt i absorberaren. Förhållandet mellan konduktiviteter i de selektiva transportlagren är väldigt stort tack vare det stora bandgapet, i tillägg till detta är koncentrationen av minoritetsladdningsbärare extremt liten, inte enbart i mörkret utan även under excitering. Det är därmed viktigt att deras stora bandgap gör dem transparenta inför det inkommande solljuset, vilket gör att en ökning i minoritetsladdningsbärarkoncentration genom belysning undviks. Därför bibehålls minoritetsbärarnas låga konduktivitet i transportlagren även under belysning, i motsats till den enklare p-n homoövergången. Detta försäkrar att majoritetsladdningsbärarnas konduktivitet är tillräckligt hög för att nå den maximala fyllnadsfaktorn, FF (eng. fill factor). [25]

Det finns även andra sätt att uppnå den nödvändiga selektiviteten för laddningsbärarna och ett exempel på detta är att placera en intrinsisk eller lågt dopad halvledare mellan elektroder med starkt skiljande arbetsfunktioner. För att kunna göra en sådan anordning effektiv är det nödvändigt att Fermienergin hos elektronkontakten är vid högre energi än botten av ledningsbandet hos absorberaren och



att Fermienergin hos hållkontakten måste vara lägre än maximum hos valensbandet. Konsekvensen av detta är att konduktiviteterna hos elektroner och hål skiljer sig kraftigt i närheten av kontakterna. Ett kraftigt elektriskt fält är relaterat till en stor arbetsfunktionsskillnad och i detta fall är det inte möjligt för öppenkreftspänningen att överstiga den inbyggda spänningen. I verkliga anordningar förändras den elektriska potential-distributionen, som en konsekvens av den stora skillnaden i arbetsfunktioner hos de två kontakterna, vanligtvis på grund av närvaron av yttillstånd. [25]

### 2.3.1 Laddningsseparering i perovskitsolceller

Perovskitsolceller kräver fotogenerering av laddningsbärare till följd av separering för en effektiv fotovoltaik-omvandling och transporten över själva perovskitmaterialen är väldigt viktigt. Detta belyser vikten av att kunna fastställa laddningsbärardynamikens tidskala och mekanism vid perovskitsolcellens olika gränssytor för att i slutändan kunna optimera anordningens prestanda. [4,15]

Perovskitmaterialens optiska och elektroniska egenskaper är vid detta läge väl undersökta [73,79-81] och eftersom perovskitmaterialen besitter egenskaper som ljusabsorption, n-typens och p-typens ledning [52,82], kan en hybrid spiro-OMeTAD|perovskite|TiO<sub>2</sub> cell beskrivas enligt figur 4. [19]

Efter att laddningsbärarna fotogenererats kan separeringen ske genom två olika huvudsakliga reaktioner:

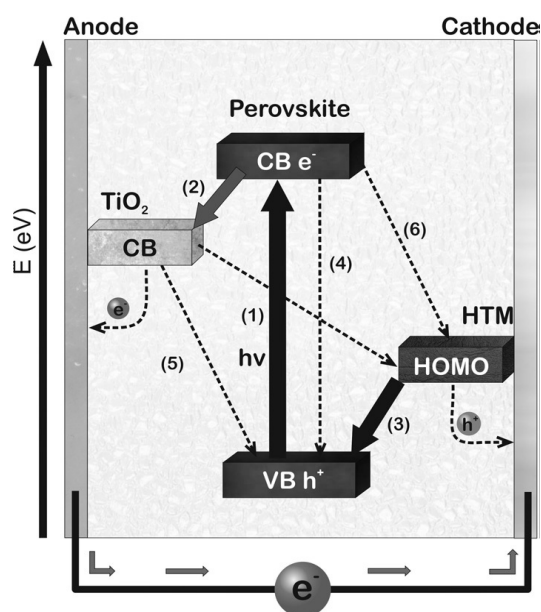
1. Injicering av fotogenerade elektroner i det elektrontransporterande lagret (ETL), bestående av t.ex. TiO<sub>2</sub>-lagret
2. Injicering av hål i det håltransporterande lagret (HTL), tillverkat av ett håltransporterande material (HTM), till exempel Spiro-MeOTAD. [19,83,76]

Det är viktigt att injicering av hål i HTM bör ske på en likande tidskala som injiceringen av elektroner i ETL. Man har kunnat konstatera att primär separering av laddningsbärare i perovskitsolceller i konfigurationen TiO<sub>2</sub>/perovskit/Spiro-MeOTAD, sker samtidigt vid TiO<sub>2</sub>/Perovskit och Perovskit/Spiro-MeOTAD gränssytor där elektron- respektive hålinjicering från perovskitmaterialen sker på liknande tidskalor. Elektroninjicering från perovskitmaterialen till TiO<sub>2</sub> sker inom de första 200 fs och hålinjiceringen från perovskitvalensbandet till Spiro-MeOTAD sker inom 0.75. [4,5,19]

Figur 4 visar energinivåerna och de huvudsakliga laddningsöverföringsprocesserna (önskvärda och icke-önskvärda) i en TiO<sub>2</sub>/perovskit/HTM cell:

1. Fotogenerering av laddningsbärare i perovskitmaterialet som aktivt lager och skapandet av elektron-hål par
2. Primär laddningsseparering där fotogenerade elektroner i perovskitmaterialet överförs till det fotogenerade  $\text{TiO}_2$ -ledningsbandet
3. Och primär laddningsseparering där hål injiceras i det håltransporterande materialet och slutligen samlas upp vid deras respektive fram eller bak elektrod för att generera en fotoström.
4. Rekombination av fotogenerade laddningsbärare, antingen som strålning eller icke-strålning, som ett resultat av annihilering av excitoner
5. Bak-elektron-överföring vid  $\text{TiO}_2$ /perovskit-gränsytan
6. Bak-hål-överföring vid HTM/perovskit-gränsytan
7. Rekombination av laddningsbärare vid  $\text{TiO}_2$ /HTM-gränsytan, på grund av otillräcklig täckning av perovskitmaterialet

För att perovskitsolcellen skall uppnå en så hög PCE som möjligt, bör rekombinationsprocesserna 4-7 ske på en långsammare tidskala än processerna 1-3. [4]



Figur 4. Diagram över energinivåerna och laddningsbärarnas överföringsprocesser i en HTM|perovskit| $\text{TiO}_2$  cell. [4]

Annihilering av excitoner, vilket leder till strålnings- eller till icke-strålnings rekombination, såväl som rekombination hos laddningsbärarna vid de tre gränssytorna tävlar mot extraheringen av de fotogenerade laddningsbärarna. Dessa processers kinetik förväntas till en stor del kontrollera den totala verkningsgraden av systemets

fotovoltaiska omvandlingsprocess och därmed är det viktigt att kunna bestämma kinetiken hos processerna för att kunna effektivt förbättra anordningsprestandan. En fotovoltaisk anordning med en hög PCE innebär på många sätt att rekombinationsprocesserna av laddningsbärarna sker betydligt långsammare än laddningssepareringen och extraheringen av dessa laddningsbärare. [19]

Då perovskitmaterialet ligger i kontakt med både ett elektrontransportlager och håltransportlager är antalet långlivade laddningsbärare högre, vilket påvisar det faktum att den högsta prestandan uppnås vid användningen av båda selektiva lagren. Detta tack vare av att rekombinationen av laddningsbärarna i perovskitmaterialet måste stå för laddningsbärare som injiceras vid de båda enskilda gränssyterna  $\text{TiO}_2$ |perovskit och perovskit|HTM. [19]

Tack vare separeringen av laddningsbärare minskas fotoluminiscens-intensiteten då perovskitmaterialet är i direkt kontakt med ett ETL och HTL. Därmed är en viktig optiska egenskap då fotovoltaiska material studeras fotoluminiscens vilket förutom information om separeringen av laddningsbärare, även ger information om bandgap och kemisk renhet. Fotoluminiscens är strålning relaxation som sker då halvledande material absorberar fotoner, vid vilket det sker en elektronisk excitering varvid dessa excitationer relaxerar för att återvända till grundtillståndet. Fotoluminiscens mätningar är snabba och enkla sätt att undersöka separering av laddningsbärare. Alla dessa faktorer medför att forskning kring separering av laddningsbärare och selektiva elektron- och håltransportlager är av stor vikt. [16]

### 2.3.2 Selektiva kontakter i perovskitsolceller

De flesta elektroniska anordningar kräver åtminstone en kontakt som är antingen laddningsinsamlade eller blockerande och många anordningar kräver specifikt selektiva kontakter som effektivt blockerar en typ av laddningsbärare medan den andra samlas in. Användningen av selektiva kontakter kan optimera anordningar, tack vare deras roll i den slutgiltiga anordningens prestanda. Detta är viktigt i perovskitsolceller, där effekten av de selektiva kontakterna är avgörande för att effektivt separera laddningsbärare, trots att även det ljusabsorberande materialets egenskaper är viktiga för den slutgiltiga anordningens prestanda. [15,26]

Perovskitmaterialens ambipolära beteende gör att de kan tillverkas i både n-i-p och p-i-n-konfigurationer med elektrontransporterande och håltransporterande material, där vikten av att dessa gränssytor transporterar och blockerar laddningsbärare är stor. Würfel jämförde de selektiva kontakterna med semi-genomträngliga membran där laddningsselektivitet uppnås då en av laddningsbärarna samlas in snabbare än den andra. Det är viktigt att ange de selektiva kontakternas uppgifter, i och med att perovskitsolcellens slutliga prestanda beror så kraftigt av dem. [15,24,27]

De selektiva kontakternas påverkan spelar i allmänhet tre viktiga roller för anordningen:

1. Transportresistansen vid det selektiva lagret
2. Laddningsöverföringshastigheten vid gränsytor, som kan påverka bulk-laddningsdensiteten och som en följd även bulk-rekombination
3. Ytrekombinationen vid den selektiva kontaktens gränsyta.

Högeffektiva perovskitsolceller använder sig normalt av ett organiskt-oorganiskt metallhalidperovskitmaterial som ljusabsorberare emellan ett p-typens elektronblockerande organiskt håltransportlager och ett n-typens hålblockerande elektrontransportlager. Öppenkretsspänningen ökar typiskt sätt vid insättning av ett laddningsselektivt lager mellan elektroden och det aktiva lagret. [28,29]

De selektiva kontakternas allra mest märkbara effekt, i fråga om rent absoluta värden, har konstaterats vara rekombinationsresistansen, där detta kan förklaras i och med att den huvudsakliga rekombinationen sker vid gränsytorna, åtminstone vid låga spänningar. En annan förklaring är att dålig extrahering av laddningsbärande orsakar en ökning i laddningsdensiteten och som en följd av detta även ökad rekombination. Rekombinationsresistansen påverkar kraftigt öppenkretsspänningen vid höga spänningar, där man kan notera att anordningar med antingen både elektron- och håltransportlager, eller enbart håltransportlager har den högsta öppenkretsspänningen och den högsta rekombinationsresistansen. [15]

Selektiva kontakter bidrar även till förbättringen av solcellens fyllnadsfaktor FF, där den håltransporterande kontakten är ansvarig för den höga öppenkretsspänningen i anordningen. Värdena för fyllnadsfaktorn och rekombinationsresistansen har konstaterats minska enligt  $EPH > PH > EP > P$  vid låga spänningar (E=elektrontransportlager, P=perovskitlager, H=håltransportlager), dessa resultat påvisar båda selektiva kontakternas starka inflytande på solcellens prestanda genom fyllnadsfaktorns, kortslutningsströmmen och öppenkretsspänningen. Användningen av selektiva kontakter ökar cellens serieresistans, men denna skadliga effekt kompenseras starkt av den betydelsefulla minskningen hos rekombinationshastigheten. [15]

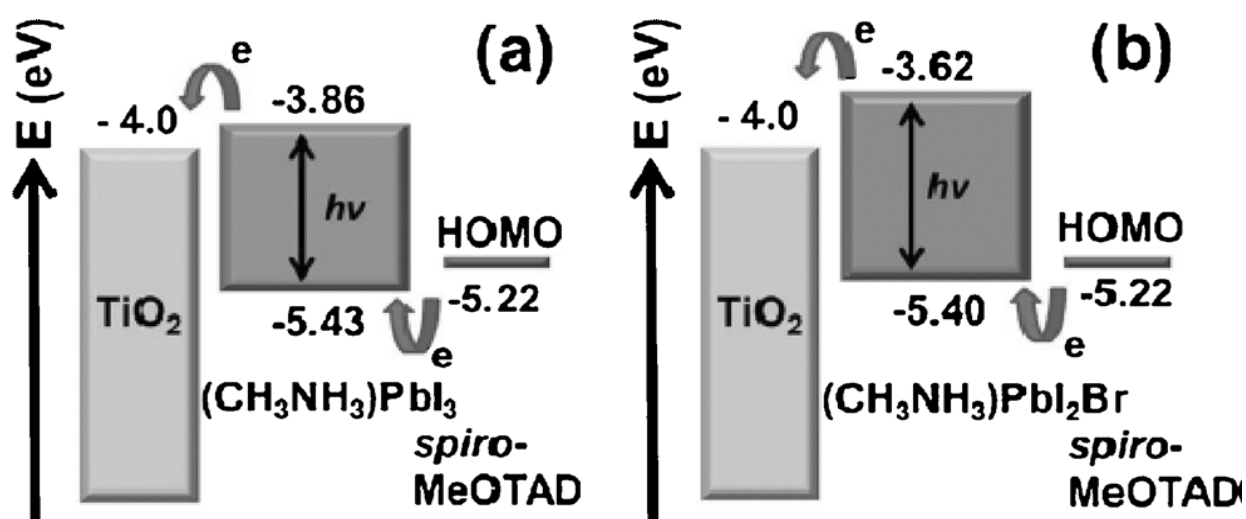
För tillverkningen av perovskitsolceller är de vanligaste materialen för elektron- och håltransportlager kompakt  $TiO_2$  respektive Spiro-MeOTAD, även om andra material har använts som fungerande selektiva lager, i synnerhet för håltransportlagret. Det har rapporterats att solceller tillverkade utan elektrontransportlager och håltransportlager uppvisar en betydligt lägre verkningsgrad än solceller tillverkade med båda selektiva lagren. För solceller tillverkade utan ett kompakt lager av  $TiO_2$ , kan man konstatera en minimal förändring hos öppenkretsspänningen men en

skadlig inverkan på kortslutningsströmmen och fyllnadsfaktorn, vilket effektivt halverar fotokonverterings-verkningsgraden, i jämförelse med en solcell tillverkad som en fullständig anordning med båda selektiva lagren. [15]

Den mest dramatiska effekten observeras hos solceller tillverkade utan ett håltransportlager, där ytterligare öppenkretsspänningen påverkas negativt. Dock är det viktigt att även notera att en betydelsefull verkningsgrad kan uppnås hos solceller tillverkade utan håltransportlager, men dessa solceller karakteriseras alltid av en låg öppenkretsspänning. [15]

I det fallet att en solcell tillverkas utan varken elektron- eller håltransportlager, försvinner den fotovoltaiska effekten, detta med en minskning på två storleksordningar i jämförelse med en solcell tillverkad med både elektron- och håltransportlager. [15]

Den hålselektiva kontakten påverkar kraftigt öppenkretsspänningen, där det högsta rapporterade värdet hos solceller utan en hålselektiv kontakt är endast 0.712 mV. [15]



Figur 5. Schematisering av de relevanta energinivåerna, den högsta ockuperade molekylära orbitalen (HOMO-nivån) hos småmolekylen Spiro-MeOTAD, tillsammans med elektroninjicerings mål, perovskitmaterialet och  $\text{TiO}_2$ . a)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and b)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ . [3]

Närvaron av ett håltransportlager har påvisats sänka serieresistansen hos anordningar, vilket kan betyda att en kontaktresistans vid gränssytan perovskit/Au försvinner. Därmed är serieresistansen en av de viktigaste faktorerna för den slutgiltiga prestandan hos anordningar, i och med att serieresistansen har en skadlig inverkan

på fyllnadsfaktorn. När det håltransporterande lagret är tunt, så täcker det inte hela ytan med det håltransporterande materialet. Effekterna av håltransportlagrets tjocklek har därmed konsekvenser för den fotovoltaiska anordningsprestandan. Perovskitsolcellens fotoluminiscens minskas vid användningen av ett håltransportlager och fotoluminiscenssläckningen tillskrivs extraheringen av laddningsbärare över perovskit/HTM gränsytan, där graden av fotoluminiscensen varierar beroende på valet av håltransporterandematerial.[7,15,30]

### 2.3.3 Håltransporterande material

För de allra flesta arkitekturerna av högpresterande perovskitsolceller är användningen av ett håltransporterande material (HTM) nödvändigt för effektiv utvinning av laddningar, i och med att perovskitmaterial trots sin förmåga att leda hål, innehåller väldigt små mängder av dem. [4,31]

De olika stegen för en fungerande perovskitsolcell innefattar:

1. Foto-excitering (genererande av elektron-hål par)
2. Exciterade elektroner i perovskitlagret som överförs in i ledningsbandet av en n-sortens halvledare
3. Överförandet av hål i perovskitlagret in i det håltransporterande materialet
4. Insamlandet av hål och elektroner på fram- respektive bakelektroder

Det är viktigt att notera att även oönskade laddningsöverföringsprocesser sker vid n-typens halvledare/perovskit/HTM gränsytor som ett resultat av rekombinationen av fotogenererade laddningsbärararter.

Ett idealiskt håltransporterande material bör uppvisa följande fördelar: HOMO-nivån eller valensbandets övregräns hos håltransportlagret bör vara kompatibelt med valensbandsenergin hos perovskitmaterialet, minimal absorption i den synliga och nära-infraröda regionen hos solens spektrum, inneha tillräckligt hög hålmobilitet och fantastisk termisk och fotokemisk stabilitet. [31]

Ett effektivt håltransporterande material bör påvisa en rad olika distinkta egenskaper med flertalet alternativ utvecklade så här långt som presterar bättre i vissa områden än andra, vilket gör det uppenbart att ytterligare arbete krävs för att utveckla nya håltransporterande material som kan balansera dessa olika egenskaper för att uppfylla praktiska tillämpningar och inneha följande egenskaper:

1. Ett effektivt håltransporterande material bör ha en passlig HOMO-energinivå eller valensband för att försäkra att överföringen av fotogenerade hål från perovskitmaterialet till det håltransporterande lagret är termodynamiskt möjlig.

Många nya håltransporterande material designas att erhålla djupare HOMO-nivåer för att förbättra deras öppenkretsspänning såväl som prestandan hos perovskitsolcellen. Det håltransporterande materialets HOMO-nivå bör ligga ovan grundtillståndet hos det aktiva perovskitlagret, då HOMO-nivån förskjuts mot perovskitmaterialet är resultatet en förbättring i öppenkretsspänningen hos perovskitsolcellen [31,4].

2. Elektrondonerande delar har alltid en betydande effekt på HOMO-nivån hos de håltransporterande molekylerna, så rationell användning av donerande enheter är viktigt. Dock är förbättringen av anordningsprestandan komplex eftersom det håltransporterande materialets HOMO-nivå inte är den enda faktorn som påverkar öppenkretsspänningen; laddningsbärrrekombinationen bör även tas i beaktande. Detta är orsaken till att anordningar med liknande energinivåer uppvisar olika prestanda egenskaper. Förståelse av den kemikaliska växelverkan som sker vid perovskit-HTM gränsytan skulle främja utveckling för att minimera förluster orsakade av rekombination. [31]
3. En tät och homogen ytmorfologi hos det håltransporterande materialet är önskvärd för plana och mesoporösa heteroövergångs-perovskitsolceller. Därmed är det viktigt att beakta filmbildandeförmåga då håltransporterande material designas och framställs.
4. Inverterade p-i-n-strukturer har oorganiska p-sortens halvledare använts för att extrahera de fotogenererade hålen tack vare deras enkla tillverkning, djupa arbetsfunktion, höga laddningsbärrmobilitet, förträffliga transmittans och stabilitet. Dock är en kompakt tunnfilm vanligtvis inte lätt att tillverka och nya, låg-kostnads deponeringstekniker bör utvecklas.
5. I vanliga n-i-p-strukturer har det demonstrerats att en enhetlig yttäckning det håltransporterande materialet på perovskitkristallerna är väldigt viktigt för att förminska förluster orsakade av laddningsrekombination vid perovskit-HTM gränsytan. Ytterligare är direkt kontakt mellan perovskiten och metallelektroden inte främjande för långsiktig stabilitet. Det krävs även lämplig utfyllning av porer för den mesoskopiska arkitekturen. [4,31,82]
6. För att effektivt kunna leda hål och även förhindra laddningsbärrrekombination, bör det håltransporterande materialet besitta en passligt hög hålmobilitet, helst större än  $10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$ . [4,31]
7. Vanliga n-i-p-strukturer deponeras vanligtvis ett tjockt håltransportlager för att erhålla en yttäckning fri från småhål (eng. pinhole) ovanpå perovskiten,

dock producerar tjocka håltransportlager en hög serieresistans vilket i sin tur resulterar i lägre fyllnadsfaktor och fotovoltaisk prestanda. [31]

8. P-typens dopning används vanligen för att förstärka det håltransporterande materialets konduktivitet och hålmobilitet men introduktionen av tillsatser kan leda till anordningsinstabilitet, speciellt för hydrofiliska komponenter, som kan leda till att perovskitkristallerna förfaller. Därmed är dopningsfria högkonduktivitets-håltransporterande material den rådande trenden [31,140,141].

Håltransporterande material överför inte enbart effektivt fotogenererade hål från det absorberande lagret men skyddar även perovskitmaterialet från externa faktorer som fukt och syre. En tillräckligt hydrofobisk struktur främjar alltid gränsyttestabiliteten, och stabiliteten hos själva håltransportlagret är även mycket viktigt i högprestandaanordningar. En hög nivå av hålextraherings och hålkonduktivitet tillsammans goda filmbildande egenskaper bör bibehållas över en bred temperaturskala och inte förfalla över tiden för typiska driftförhållanden. [31] Trots att energiomvandlingsverkningsgraden hos perovskitsolceller kan tävla med kisel och andra etablerade tunnfilmsteknologier återstår stabiliteten hos perovskitbaserade anordningar som en nyckelfaktor som håller tillbaka perovskitsolcellernas industrialisering, därmed kommer designandet och utvecklandet av nya håltransporterande material med en mängd olika välbalanserade egenskaper att kunna skapa effektiva och stabila perovskitsolceller eller andra optoelektroniska tillämpningar. [31]

Fast-tillstånds håltransporterande material kan uppdelas i tre kategorier: oorganiska, polymeriska och småmolekyl håltransporterande material. Oorganiska håltransporterande material som används i perovskitsolceller, till exempel CuI, CuSCN och NiO, har nackdelen av att lösningsmedlet som används för att deponera dem delvis kan lösa upp själva perovskitmaterialet, vilket äventyrar anordningarnas stabilitet, detta trots att de erbjuder höga värden för mobiliteten och låga materialkostnader. Polymeriska håltransporterande material har nackdelar, som till exempel en invecklad reningsprocess, svår karakterisering med odefinierad molekyllär vikt och dålig infiltrering. Polymerbaserade håltransporterande material fungerar dessutom till största delen som laddningsbärare, istället för ljusabsorberare, vilket gör att det är viktigt att utveckla sådana polymerbaserade håltransporterande material som kan absorbera ljus i den regionen av det elektromagnetiska spektrumet som ligger utanför perovskitmaterialets absorptionsräckvidd. Detta fungerar som en extra kontribution i verkningsgraden hos perovskitsolcellen och på så sätt utnyttjar man de polymerbaserade håltransporterande materialens höga absorptionskoefficient och breda absorption. Det viktigaste är dock att det håltransporterande materialet är transparent i det synliga spektrumet, med ingen absorptionsavskärmningseffekt mot det aktiva materialet. [4,16]

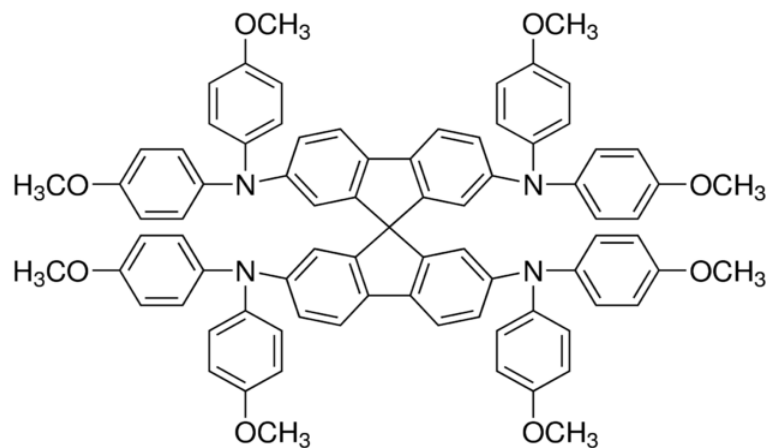


För att ta perovskitsolceller ett steg vidare mot kommersiella tillämpningar, är utforskning av nya håltransporterande material som fungerar effektivt utan några tillsatser och dopningsämnen väldigt åtråvärt. Det finns endast några få exempel av håltransporterande material som fungerar effektivt utan användningen av några tillsatser och dopningsämnen. Kemikaliskt dopande används ofta för att förbättra den elektriska konduktiviteten hos håltransporterande material för tillämpningen i optoelektronik. Dock kan kemikaliska dopningsämnen bidra till jonmigration vid det elektriska fältet, vilket försämrar anordningsverkningsgraden såväl som att det ökar tillverkningskostnader. [13,17]

### 2.3.4 Spiro-MeOTAD

Perovskitssolceller har lett till en revolution inom det fotovoltaiska forskarsamhället, tack vare en rekordsnabb ökning i deras PCE:n och framsteg i deras redan kostnads-effektiva tillverkningsmetoder. Utvecklingen av perovskitsolcellers komponenter har väckt stor uppmärksamhet från forskare i hela världen, för att motsvara de fantastiska egenskaperna hos perovskitmaterialet. Det håltransporterande materialet, som deponeras vis perovskitgränsytan och fungerar som en hålselektiv kontakt, förbättrat perovskitsolcellens prestanda genom att öka dess förmåga att samla in hål samtidigt som den minskar rekombinationen av laddningsbärare. Perovskitsolceller tillverkade utan håltransportlager uppnår lägre PCE:n än motsvarande anordningar med håltransportlager, vilket bekräftar att det håltransporterande lagret är en väsentlig komponent för att uppnå höga PCE:n. [20,31]

En stor andel av perovskitsolcellsforskningen har riktat sig in på att utveckla nya håltransporterande material, men det mest använda och undersökta håltransporterande materialet är fortsättningsvis små-molekylen Spiro-MeOTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene]. Andra håltransporterande material har undersökts men i allmänhet har de varit mindre framgångsrika än Spiro-MeOTAD, vilket försvårar utvecklingen av högpresterande kostnadseffektiva perovskitsolceller. Det är nödvändigt att hitta ett alternativt håltransporterande material som har bättre eller jämförbar verkningsgrad som är mera ekonomisk. Därmed bör utvecklingen av andra håltransporterande material fortsätta, i och med att den långa och dyra syntetiska framställningen av Spiro-MeOTAD kommer att hindra dess framtida tillämpning på större skalor. Utöver detta är sublimationsgraden av Spiro-MeOTAD essentiell för att uppnå högpresterande anordningar. [20,24,31]

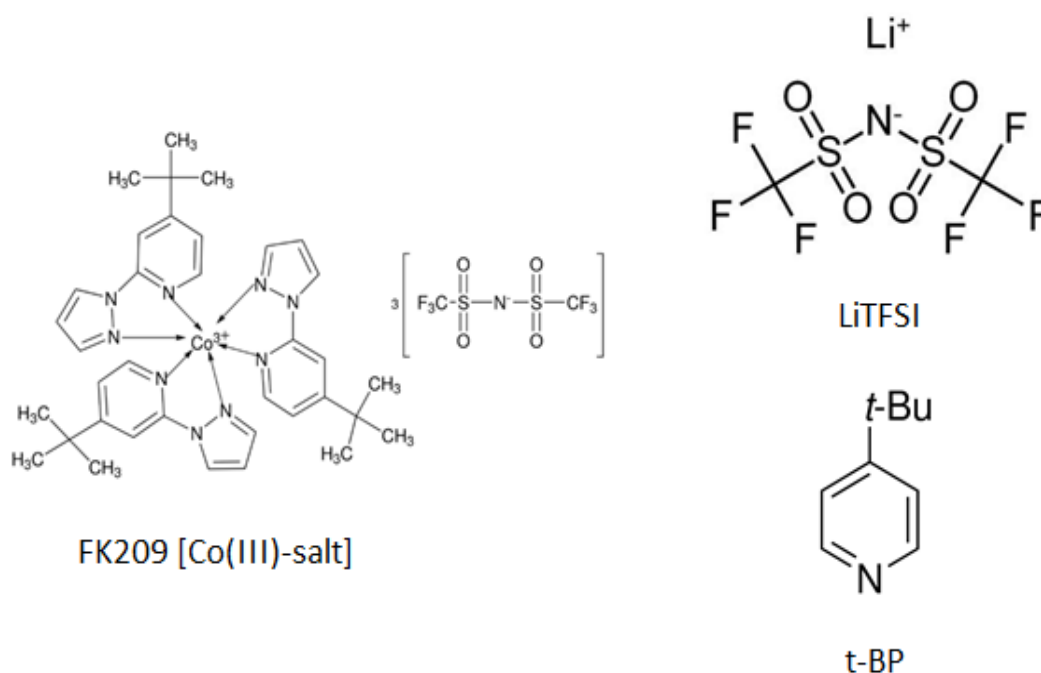


Figur 6. Småmolekylen Spiro-MeOTAD. [102]

Spiro-OMeTAD (figur 6) är det mest använda och framgångsrika håltransporterande materialet och har uppnått de högsta PCE-värdena i både fast-tillstånds DSSC:s och perovskitsolceller sedan dess introduktion 1998. Perovskitsolceller som använder Spiro-MeOTAD som håltransporterande material har uppnått PCE-värden på över 19%, genom en kombination av gränsyteteknik mellan det laddningstransporterande och de extraherande lagren, och förbättring av bildandet av perovskitkristaller. Denna småmolekyl är ett toppmodernt håltransporterande material tack vare den fasta spiro-struktur som medför hög termisk stabilitet, hög löslighet och amorf natur. Utöver detta, möjliggör Spiro-MeOTADs unika struktur bildandet av filmer av hög kvalitet, samtidigt som den erbjuder passliga energinivåer för att överföra hål och blockera elektroner. [4,13,18,24,31,53-55]

Trots att Spiro-MeOTAD blivit en fundamental komponent i högpresterande perovskitsolceller, lider den av låg mobilitet (cirka  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) och dålig konduktivitet ( $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ) i dess pristina form. Konduktiviteten för hål i Spiro-MeOTAD ökas med en storleksordning genom dopning med en kobaltelektrolyt och litiumsalter,[18] men den är fortsättningsvis en begränsande faktor för verkningsgraden i perovskitsolceller. Spiro-MeOTAD användes ursprungligen i DSSC:s som en fast hålledare, detta som ersättning för den flytande elektrolyten. Prestandan för anordningen förbättrades märkbart genom att blanda Spiro-MeOTAD med en kombination av lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide, LiTFSI, och 4-tertbutylpyridine, TBP. Dessa tillsatser förhindrade rekombinationen av laddningsbärare vid gränssytan och förbättrade Spiro-MeOTAD:s konduktivitet, vilket bidrog till en ökad PCE. Genom att inkludera ett dopningsämne som till exempel LiTFSI hjälper man genereringen av laddningsbärare, men man finjusterar även de elektroniska egenskaperna, exempelvis energinivåernas anslutning vid gränssytorna. För att ytterligare öka konduktiviteten för hålen i Spiro-MeOTAD, introducerades ett Co(III)-komplex för p-dopningen av materialet. Medan de två första tillsatsämnen fortsättningsvis används för att öka konduktiviteten och öppenkreftspänningen,

undersöks många olika Co(III)-komplex för att förstärka mobiliteten av hålen i Spiro-MeOTAD. Många olika sorters p-typens dopningsämnen har utvecklats och undersökts för deras förmåga att ytterligare öka hålmobiliteten. Ett annat exempel på en hög PCE har erhållits genom användningen av Li- och Co-dopad Spiro-MeOTAD som håltransporterande material i perovskitsolceller med reproducerbara perovskitfilmer.



Figur 7. Dopningsämnen använda för att öka konduktiviteten hos Spiro-MeOTAD.

Andra alternativa kostnadseffektiva håltransporterande material baserade på Spiro-MeOTAD har utvecklats som uppvisar liknande optiska och elektroniska egenskaper som Spiro-MeOTAD och dessa har uppnått PCE-värden som tävlar med de allra mest högpresterande Spiro-MeOTAD-baserade perovskitsolcellerna. Syntetiserade molekyler har även jämförts med Spiro-MeOTAD för att ge insikt i håltransporterande materials tredimensionella geometriska effekter på perovskitsolcellernas prestanda. [4,7,18,31]

Namn	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [ $mAcm^{-2}$ ]	$FF$ [%]	$PCE$ [%]
Spiro-MeOTAD	1,16	24,6	73	20,8
	$HOMO$ [eV]	$LUMO$ [eV]	$\lambda_{max}$ [nm]	Hålmobilitet [ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ]
	-5,22	-2,05	386	$5,31 \times 10^{-5}$

Tabell 2. Perovskitsolcellers fotovoltaiska egenskaper med användningen av småmolekylen Spiro-MeOTAD som håltransporterande material, alla anordningsarkitekturer är mesoskopiska. [4,45]

Spiro-MeOTAD innehåller två fluorenenheter kopplade av en  $sp^3$ -hybridiserad kolkatom som bildar en vinkelrät uppställning, vilket effektivt dämpar den molekylära växelverkan mellan p-systemen och ökar glas-övergångstemperaturen och den mekaniska stabiliteten. Ytterligare förbättras lösligheten av molekylen tack vare dess tredimensionella struktur. Stabiliteten hos perovskitsolceller med Spiro-MeOTAD som håltransporterande material skulle även kunna förbättras genom att variera sidogrupperna hos Spiro-MeOTAD-molekylen eller genom att fundamentalt ändra Spiro-MeOTAD:s kärna. Spiro-MeOTAD-sortens molekyler absorberar väldigt svagt i den synliga delen av ljusets spektrum och denna svaga absorption är väldigt användbar i och med att förlusten av infallande fotoner som absorberas av det håltransporterande materialet kan dämpas. [13,17,56]

Förutom att methoxy-grupperna  $-OCH_3$  i det håltransporterande materialet spelar en viktig roll i att fästa materialet till det underliggande perovskitlagret, är de även från en strukturell synpunkt ansvariga för justeringen av HOMO-nivån. Trots att methoxy-gruppen har elektronbortdragande egenskaper, kan den uppvisa endera elektrondonerande eller elektronbortdragande egenskaper i para- respektive metapositionen, medan ortopositionen har en viktigare sterisk effekt. Det är väldigt troligt att den lägre LUMO-nivån hos po-Spiro-MeOTAD effektivt blockerar elektrontransporten från perovskiten till kontakten och detta förorsakar en ökning i värdet på fyllnadsfaktorn och förstärker därmed prestandan. [4]

Spiro-MeOTAD är benägen att delvist vara oxiderad i närvaron av tillsatsämnen, vid utsättning för syre eller vid applicering av spänning. Under dessa förutsättningar förbättras konduktiviteten hos spiro-MeOTAD märkbart, likväl som injiceringen av laddningsbärare. Närvaron av småhål kan spela en stor roll i migrationsprocesserna av LiTSFI inom Spiro-MeOTAD och även på degraderingsprocessen av perovskitsolceller. Dopningen av Spiro-MeOTAD associeras vanligen med en oxidationsreaktion och det krävs ansträngningar för att hitta passande dopningsämnen som effektivt dopar Spiro-MeOTAD. Då dopningsämnet LiTSFI används,

oxideras inte Spiro-MeOTAD lätt i närvaron av ljus eller i mörker, och oxidationsreaktionen stöds endast vid utsättning för luft. Dock saknas en grundlig förståelse för processerna som sker när en LiTFSI-dopad Spiro-MeOTAD-film utsätts för luft. Ytterligare leder existensen av småhål till kortslutningar mellan de olika lagren i organiska anordningar, och lösningar har sökts för att uppnå tåliga anordningar.

Dessa småhål kan även vara en orsak till den väldigt korta livstiden som normalt observeras för perovskitsolceller som använder sig av Spiro-MeOTAD som håltransporterande material. Effekterna kan vara att:

1. Småhålen främjar migrationen av fukt genom Spiro-MeOTAD för att nå perovskitlagret och detta orsaker en degradering av perovskitsolcellen.
2. Småhålen främjar beståndsdelar av grundämnen från perovskitmaterialen, som till exempel jod, att migrera till toppytan och degradera perovskitmaterialen.

Baserat på dessa observationerna är det nödvändigt att utveckla prepareringen av lösningstillverkad dopad spiro-MeOTAD för att undvika bildandet av småhål och därmed öka livstiden hos perovskitsolceller. Närvaron av småhål kan även accelerera processen av vattenmolekyler som sprids genom spiro-MeOTAD-lagret för att nå perovskitfilmen. Svårigheten att reproducera perovskitsolceller härstammar delvis från den låga intrinsiska hålmobiliteten och konduktiviteten hos spiro-MeOTAD, och även från den synvinkeln är det nödvändigt att dopa det håltransporterande materialet för att förbättra dess konduktivitet. [1,22,18,38,39]

### 3 Metoder

Trots starka löften, finns det mycket som står i vägen för en större tillämpning av organisk elektronik och perovskitsolceller. Organisk elektronik och hybrid organiska-organiska perovskitsolceller kräver högpresterande laddningstransporterande material, då deras funktion huvudsakligen förlitar sig på transporten av laddningsbärare. Mobiliteten hos laddningsbärare är den mest avgörande faktorn för dessa anordningars hastighet och därmed är det viktigt att uppnå en fundamental förståelse av laddningsinjicering och laddningsbärartransport i organiska material. Trots den enkla definitionen av mobiliteten, är den svår att mäta i praktiken, i och med att hastigheten är svår att bestämma och enskilda indirekta mätningar har både sina för- och nackdelar. [84]

Transport av laddningar har alltid varit av stort intresse inom vetenskap och teknik, där mobiliteten speciellt varit en av de mest huvudsakliga parametrarna av intresse, både i försök att förbättra anordningsprestandan och för studerandet av

den underliggande halvledarfysiken hos materialen. Mobiliteten är kraftigt beroende av naturen, strukturen och renheten hos materialet och är speciellt viktig för fotovoltaiska anordningar där den anger hur snabbt de separerade laddningsbärarna kan komma ifrån varandra. Mobiliteten för elektroner är vanligen högre än för hål i oorganiska halvledarmaterial medan mobiliteten för hål är betydligt högre än för elektroner i organiska material. [84]

Konduktiviteten hos en halvledare bestäms av den dominerande laddningsbärarens mobilitet och laddningstransporten i organiska föreningar sker inom och mellan molekyler och även mellan kristallplan. De olika barriärerna leder till att laddningsbärarna saktas ned och detta medför att mobiliteten hos organiska halvledarmaterial är betydligt lägre än hos oorganiska halvledare. [84]

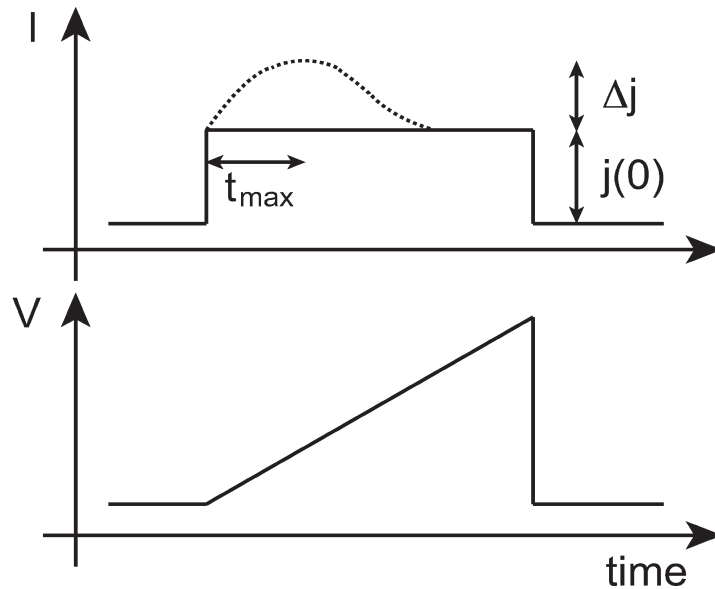
Trots att organiska halvledare, som till exempel små molekyler, i sig själva är odopade material, kan dessa anordningar lida av foto-oxidation i närvaro av syre och/eller vatten som resulterar i en ökning i mängden jämviktsladdningsbärare. Denna sortens oavsiktliga dopning kan vara ett resultat av defekter i anordningen som agerar effektivt som dopningsämnen. Därmed är det viktigt att förstå de olika processerna som medverkar, då oavsiktlig dopning oftast associeras med en försämrad prestanda. Dopning används även avsiktligt i organiska material genom att elektron eller hål-donerande arter introduceras i de organiska lagren. [85]

Dopning av enskilda separata laddningstransporterande lager används väldigt frekvent för att säkerställa laddningsselektivitet, en egenskap som är väldigt viktig i många anordningar baserade på organiska halvledarmaterial. Den förbättrade laddningsbärarselektiviteten hos kontakterna medför att ena laddningsbärarens extrahering (eller injicering) blockeras medan den andra sortens laddningsbärare effektivt extraheras (eller injiceras). Gränssytor som är laddningsselektiva är viktiga komponenter i till exempel solceller, då dålig laddningsbärarselektivitet i slutändan resulterar i prestandaförluster. Kraftigt selektiva kontakter är väldigt viktiga i perovskitsolceller i och med att den huvudsakliga orsaken till förlust i prestanda är ytrekombination. För att uppnå en så hög prestanda som möjligt är det önskvärt att de dopade lagren uppnår en hög konduktivitet och därför bör mobiliteten maximeras. Det är extremt viktigt att utveckla pålitliga tekniker som kan karakterisera mobiliteten hos de dopade lagren för att klara av att öka de laddningsselektiva lagrens kvalitet. [86]

### 3.1 CELIV-metoden

CELIV-metoden (Laddningsextrahering genom en linjärt ökande spänning) är en mätningsteknik som direkt mäter laddningsbärarmobiliteten i halvledare och den har blivit en av de mest populära inom anordningar baserade på organiska halvledarmaterial. CELIV-metoden låter oss observera fotogenererade laddningsbärare och jämviktsladdningsbärare i material, oberoende av deras konduktivitet. CELIV-metoden ger möjligheten att mäta både mobiliteten och antalet extraherade jämviktsladdningsbärare och har tack vare dess experimentella enkelhet blivit en av de mest använda teknikerna för att bestämma mobiliteten och rekombinationen i tunnfilmsanordningar baserade på material med låga mobiliteter, främst i organiska solceller. [84-86]

Vid endera elektroden appliceras det ett linjärt ökande elektriskt fält och laddningstransienten används för att erhålla ett värde för mobiliteten, som uppstår som ett resultat av inducerade laddningsbärare. Extraheringen av laddningsbärare initieras av triangulära spänningspulser,  $V(t) = AT$ , applicerade på prover med en blockerande kontakt, där  $A$  är spänningens stigningshastighet. [84,87] En schematisk representation av CELIV-metoden visas i figur 7;  $t_{max}$  är tiden för den maximala laddningsbärarextraheringen,  $j(0) = A\varepsilon_0\varepsilon_r/L$  är begynnelseströmtätheten som är proportionerlig mot den geometriska kapacitansen hos provet och  $\Delta j$  är den maximala förskjutningsströmmen som ett resultat av laddningsbärarextraheringen. [87]



Figur 8. CELIV-metodens princip där en triangulär spänningspuls extraherar laddningsbärare. Mobiliteten är proportionell mot tiden  $t_{max}$ , då extraheringsströmmen är vid maximum. [87]

Förhållandet mellan  $t_{max}$ , vilket är tiden då den uppmätta laddningstransienten uppnår sitt maximala värde, och mobiliteten ges av:

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{max}^2} \quad (3.1)$$

där tjockleken av provet ges av  $d = \varepsilon\varepsilon_0 A/j(0)$  och  $\varepsilon$  är cirka 3 för organiska halvledarmaterial,  $A$  är spänningens stigningshastighet och  $\mu$ , ekvationen är baserad på CELIV-teorin framtagen av Juska et al.[101]

Fördelen med CELIV-metoden är att elektroderna i detta fall inte behöver vara transparenta och att tjockleken hos det organiska halvledarlagret kan vara tunt, i och med att ett optiskt tjockt prov inte krävs när laddningsbärarnas transporttid är betydligt längre än deras relaxationstid. Nackdelen med CELIV-metoden är att det inte går att urskilja mellan hål och elektroner i ambipolära system och att räckvidden av mätbara mobiliteter begränsas. Mobilitetsintervallet som kan bestämmas med hjälp av CELIV-metoden är beroende av provets geometri och förspänningens räckvidd. Mätningarna och materialvalet har många frihetsgrader men också vissa begränsningar, detta som ett resultat av stigningens varaktighet och kretsens RC-tidskonstant. I intrinsiska material är oftast antalet termiskt exciterade laddningsbärare inte tillräckligt högt för att uppnå mätbara signaler och i sådana fall krävs någon form av dopning för att öka antalet laddningsbärare. Det är även möjligt att använda sig av foto-CELIV-metoden ifall att antalet laddningsbärare inte är tillräckligt, där en kort ljuspuls eller kontinuerlig belysning används innan extraheringen för att excitera flera laddningsbärare. [84]

CELIV kan även användas i den dopningsinducerade kapacitiva regimen (dopnings-CELIV) för att bestämma den dopnings-inducerade laddningsbärarkoncentrationen och den inbyggda potentialen. CELIV-metoden är nära besläktad med transient-fotokonduktivitetsmätningar och den har en bredare tillämpning än Time-of-Flight, i och med att den också kan användas i fall där den dielektriska relaxationstiden  $\tau_\sigma$  är kortare än transporttiden  $\tau$ . [86-88]

### 3.2 Foto-CELIV

En annan version av den traditionella CELIV-metoden är foto-CELIV, där laddningsbärarkoncentrationen föregås av en ljuspuls, detta för att öka laddningsbärarkoncentrationen hos provet, då den intrinsiska laddningsbärarkoncentrationen är väldigt låg. Efter en fördröjning i tiden efter laserpulsen, extraheras dessa fotogenerade laddningsbärare av den triangulära spänningspulsen, vilket gör det möjligt att jämföra jämviktsladdningsbärare och fotogenerade laddningsbärare. Foto-CELIV-metoden kan användas för att undersöka de fotogenerade laddningsbärarnas re-



laxation i motsats till den traditionella CELIV-metoden, där endast jämviktsladdningsbärarna undersöks. Det går att iaktta relaxationsprocessen genom variering av fördröjningstiden mellan ljuspulsen och extraheringen i sådana prover där fördröjningstiden är mindre eller jämförbar med extraheringstiden. Laddningsbärarnas livstid uppskattas genom att man beräknar antalet extraherade laddningsbärare som funktion av fördröjningstiden mellan ljuspulsen och extraheringen. [84,87,89,90]

### 3.3 Dopnings-CELIV

CELIV-metoden kan utvidgas till fall där provet som undersöks har dopats, detta genom att ta i beaktande effekten av den inbyggda spänningen, diffusion och bandböjning. Laddningsbärardensiteten underskattas och mobiliteten överskattas i det fall att den inbyggda spänningen inte tas i beaktande i den vanliga CELIV-metoden. Det går därmed att använda CELIV-metoden i den dopningsinducerade kapacitiva regimen, genom att från extraheringsströmtransienter av dopade tunnfilmsanordningar baserade på halvledare direkt bestämma dopningskoncentrationen och den inbyggda spänningen. [85]

I den klassiska CELIV-metoden (se figur 7) appliceras en triangulär spänningspuls i backspänning (eller med en blockerande kontakt) för att extrahera laddningsbärare från anordningen, där spänningens stigningshastighet  $A$  ges av  $A = u_{max}/t_{pulse}$ , där  $u_{max}$  är amplituden hos den applicerade spänningspulsen och  $t_{pulse}$  är längden av pulsen. I det fall att spänningens stigningshastighet är tillräckligt låg, kommer extraheringsströmmens transient att vara direkt proportionell mot den inversa kvadraten av utarmningsområdets kapacitans, vilket gör det möjligt att bestämma värdet för dopningskoncentrationen. Mobiliteten kan bestämmas ifrån  $t_{max}$ , vilket är tiden då extraheringsströmmens transient når sitt maxima. Dopningskoncentrationen ges av:

$$N_p = \frac{2}{eS\epsilon\epsilon_0 A^2} \quad (3.2)$$

där  $s$  är värdet på lutningen av kurvan då  $1/j^2$  plottas mot  $(At + V_{off})$ . Då transienterna överlappar när  $j/A$  plottas som funktion av spänning, uppfylls kravet att vara i den dopningsinducerade kapacitiva regimen.[86]

Dock kräver dopning-CELIV-metoden att  $A$  är tillräckligt högt eller att  $t_{pulse}$  är tillräckligt kort för att garantera att bestämningen av mobilitetens värde skall vara pålitligt.  $t_{max}$  bör även vara betydligt större än den yttre kretsens RC-tidskonstant,

därmed leder detta till en begränsning i hur stora  $A$ -värden som kan användas, då större  $A$ -värden resulterar i mindre värden för  $t_{max}$ . Tillräckligt höga värden på  $A$  är svåra att uppnå rent experimentellt, i synnerhet i det fallet att provet har kraftigt dopade lager eller då material med hög mobilitet används, därmed leder detta till att mobilitetens bestämmande blir opålitligt. I slutändan kommer extraheringsströmmens transient att begränsas av utarmningsområdets kapacitans, vilket leder till en mättnad av extraheringsströmmen vid låga stigningshastigheter för spänningen. I mättnads-regimen är det inte möjligt att bestämma mobiliteten, men det går att bestämma mobilitetens värde då man närmar sig mättnads-regimen och detta utvidgar mätbarhetsregimen för bestämningen av mobilitetens värde. [86]

## 4 Experimentellt

Första steget i tillverkningen av proverna för mätningarna av odopad, FK209-dopad respektive LiTSFI-dopad Spiro-MeOTAD skedde enligt samma procedur.

Glas täckt med indiumtinoxid (ITO) användes som substrat och de enskilda proverna skars med glasskärare. Därefter kontrollerades ITO-sidan med hjälp av resistansutslag från en voltmätare, varefter det övre vänstra hörnet märktes med en siffra som korresponderar till numreringen av proverna.

Etsningen av halva sidan av substraten skedde med hjälp av saltsyra, HCl. Proverna placeras i en glasbehållare som fördes till ett dragskåp och glasbehållaren lämnades i cirka 40 min för etsningen i dragskåpet.

Efter etsningen, sköljdes behållaren och proverna med destillerat vatten och torkades därefter med kvävgas. Numreringen av proverna kontrollerades och ITO-sidan verifierades en sista gång med voltmätaren. Härfter lades proverna i enskilda förvaringsburkar som numreras efter korresponderande provnummer. Efter detta skedde provtillverkningen av odopad, FK209-dopad, respektive LiTSFI-dopad Spiro-MeOTAD enligt följande.

### 4.0.1 Odopad Spiro-MeOTAD

För mätningar av odopad Spiro-MeOTAD, tillverkades tre olika variationer av prover.

1. Anordningsstrukturen ITO/Spiro-MeOTAD/LiF/Al tillverkades enligt följande steg efter etsningen. Proverna plockades från sina respektive burkar, för att sättas i en glasbehållare. Glasbehållaren fylldes sedan med destillerat vatten, så att proverna täcktes. Sedan lades glasbehållaren i ett ultrasoniskt bad för rengöring under cirka 10 min i 60 Celsius. Därefter flyttades proverna till en annan glasbehållare som fylldes med aceton

så att proverna täcktes. Sedan rengjordes proverna ytterligare i 10 min, 60 Celsius i det ultrasoniska badet. Efter detta flyttades proverna slutligen till en glasbehållare, varefter den fylldes med isopropanol så att proverna täcktes. Glasbehållaren lades tillbaka i det ultrasoniska badet för att rengöras i 10 min, 60 Celsius.

Efter rengöringen i det ultrasoniska badet, plockades glasproverna upp och torkades med hjälp av kvävgas. Efter detta fördes proverna in i en kväve-glovebox för rotationsbestrykning (eng. spin coating). Spiro-MeOTAD blandades med klorbensen till en koncentration på 92 mg/ml, efter detta lades lösningen på en värmeplatta för magnetomrörning vid 600 rpm under 15 min. Därefter skedde rotationsbestrykningen av proverna vid 700 rpm under 1 min.

Evaporeringen av litiumfluorid ovanpå Spiro-MeOTAD-lagret skedde därefter i evaporeringskammaren i gloveboxen, vilket resulterade i ett cirka 1,0 nm tjockt lager av LiF. Det följdes av evaporering av aluminium, med ett slutgiltigt lager på cirka 60 nm. Anordningens area uppskattades till cirka 4 mm<sup>2</sup>.

2. Anordningsstrukturen ITO/Au/Spiro-MeOTAD/LiF/Al tillverkades enligt samma procedur som ITO/Spiro-MeOTAD/LiF/Al, med ett tillägg av ett guld-lager ovanpå det rotationsbestrykta Spiro-MeOTAD-lagret. Efter etsningen rengjordes proverna i ett ultrasoniskt bad med destillerat vatten, aceton respektive isopropanol, 10 min i 60 Celsius per gång. Efter rengöringen torkades proverna med hjälp av kvävgas och därefter fördes proverna in i en kväve-glovebox för evaporering av guld-lagret, som skedde i evaporeringskammaren och resulterade i ett lager på cirka 3,0 nm.

Efter detta blandades Spiro-MeOTAD- och klorbensenlösningen till en koncentration på 92 mg/ml, lösningen lades på en värmeplatta för magnetomrörning vid 600 rpm under 15 min och sedan rotationsbestryktes proverna med Spiro-MeOTAD vid 1000, 1500 respektive 2000 rpm under 1 min. Evaporeringen av litiumfluorid ovanpå Spiro-MeOTAD-lagret skedde därefter vilket resulterade i ett cirka 3,0 nm tjockt lager av LiF. Det följdes av evaporering av aluminium, med ett slutgiltigt lager på cirka 60 nm. Anordningens area uppskattades till cirka 4 mm<sup>2</sup>.

3. Anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al tillverkades enligt följande steg. Efter etsningen rengjordes proverna i en 1:1:5 blandning av H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> och destillerat vatten i ett ultrasoniskt bad vid 70 Celsius under 20 min, efter detta skjölldes de av med destillerat vatten och blåstes torra med kvävgas.

Sedan skedde rotationsbestrykningen av PEDOT:PSS under 45 sek vid 5000

rpm. Proverna lades därefter för att torka på en värmeplatta 10 min vid 120 Celsius. Efter detta fördes proverna in i en kväve-glovebox för rotationsbestrykning, där Spiro-MeOTAD blandades med klorbensen till en koncentration på 92 mg/ml. Efter detta lades lösningen på en värmeplatta för magnetomrörning vid 600 rpm under 15 min. Därefter skedde rotationsbestrykningen av proverna vid 700 rpm under 1 min.

Evaporeringen av litiumfluorid ovanpå Spiro-MeOTAD-lagret skedde därefter vilket resulterade i ett cirka 2,0 nm tjockt lager av LiF. Det följdes av evaporering av aluminium, med ett slutgiltigt lager på cirka 60 nm. Anordningens area uppskattades till cirka 4 mm<sup>2</sup>.

Mätningarna av anordningarna ITO/Spiro-MeOTAD/LiF/Al, ITO/Au/Spiro-MeOTAD/LiF/Al och ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al med CELIV-, photo-CELIV respektive dopnings-CELIV-metoden skedde i den optiska labben. Dessa mätningar gjordes i en vakuumcryostat vid rumstemperatur med hjälp av en funktionsgenerator (SRS model DS345) och en pulsgenerator (SRS modell DG 535) för att generera en linjärt ökande triangulär spänningpuls och ett oscilloskop (Tektronix TDS 680B) mätte sedan strömmens respons. Ett LabVIEW-program användes för att utföra mätningarna från en dator.

#### 4.0.2 Dopad Spiro-MeOTAD

FK209-dopade prover tillverkades i anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al på ovanstående sätt, med det tillägget att lösningen med Spiro-MeOTAD och klorbensen dopades enligt följande steg. Efter att lösningen med Spiro-MeOTAD och klorbensen blandats, tillsattes en blandning av FK209 och acetonitril. Efter detta skedde rotationsbestrykningen av proverna enligt tidigare utförande.

För de LiTFSI-dopade proverna tillverkade i anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al blandes Spiro-MeOTAD- och klorbensenlösningen med t-BP samt en lösning av LiTFSI och acetonitril. Sedan utfördes rotationsbestrykningen av proverna.

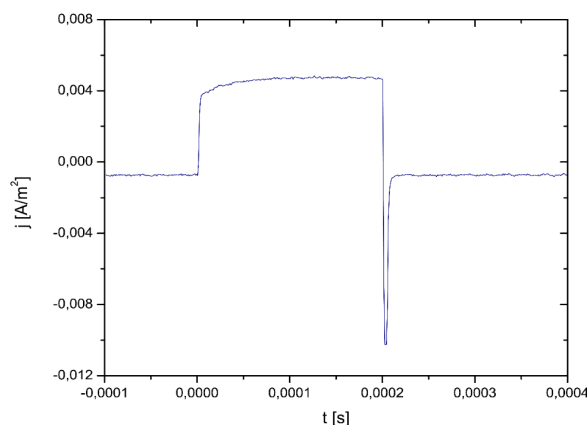
Mätningarna av de dopade proverna i anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al med dopnings-CELIV-metoden skedde i den optiska labben. Dessa mätningar gjordes i en vakuumcryostat vid rumstemperatur med hjälp av en funktionsgenerator (SRS model DS345) och en pulsgenerator (SRS modell DG 535) för att generera en linjärt ökande triangulär spänningspuls och ett oscilloskop (Tektronix TDS 680B) mätte sedan strömmens respons. Ett LabVIEW-program användes för att utföra mätningarna från en dator.

## 5 Resultat och diskussion

### 5.1 Odopad Spiro-MeOTAD

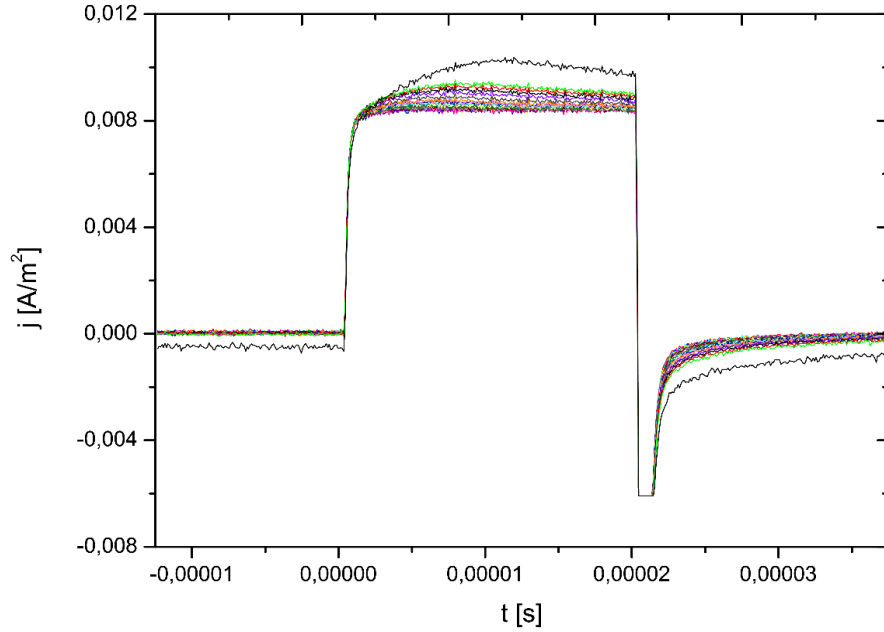
De första mätningarna gjordes av proverna tillverkade enligt anordningsstrukturen ITO/Spiro-MeOTAD/LiF/Al, där det aktiva lagret utgörs av odopad Spiro-MeOTAD. Mätningarna gjordes enligt CELIV-metoden, där den linjärt ökande pulsen applicerades i backspänning, och enligt foto-CELIV-metoden, där en kort ljuspuls användes före applicerandet av den triangulära spänningspulsen. Mobiliteten  $\mu$  beräknades från  $t_{max}$  med hjälp av ekvation 3.1.

För mätningarna gjorda enligt CELIV-metoden och foto-CELIV-metoden, uppskattades hålmobiliteten  $\mu$  till  $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/Vs$  respektive  $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/Vs$ . Trots rimliga värden för mobiliteten, uppstod problem med uppskattningen av  $t_{max}$ , som ett resultat av en svår urskiljning av maxima (figur 9). Efter detta tillverkades proverna i anordningsstrukturen ITO/Au/Spiro-MeOTAD/LiF/Al men mätningarna av dessa prover gav inga resultat. Detta kan anses vara ett resultat av låg mobilitet, problem i tillverkningen eller dåliga kontakter. Ytterligare kan tillägget av guld i anordningsstrukturen ha lett till problem.



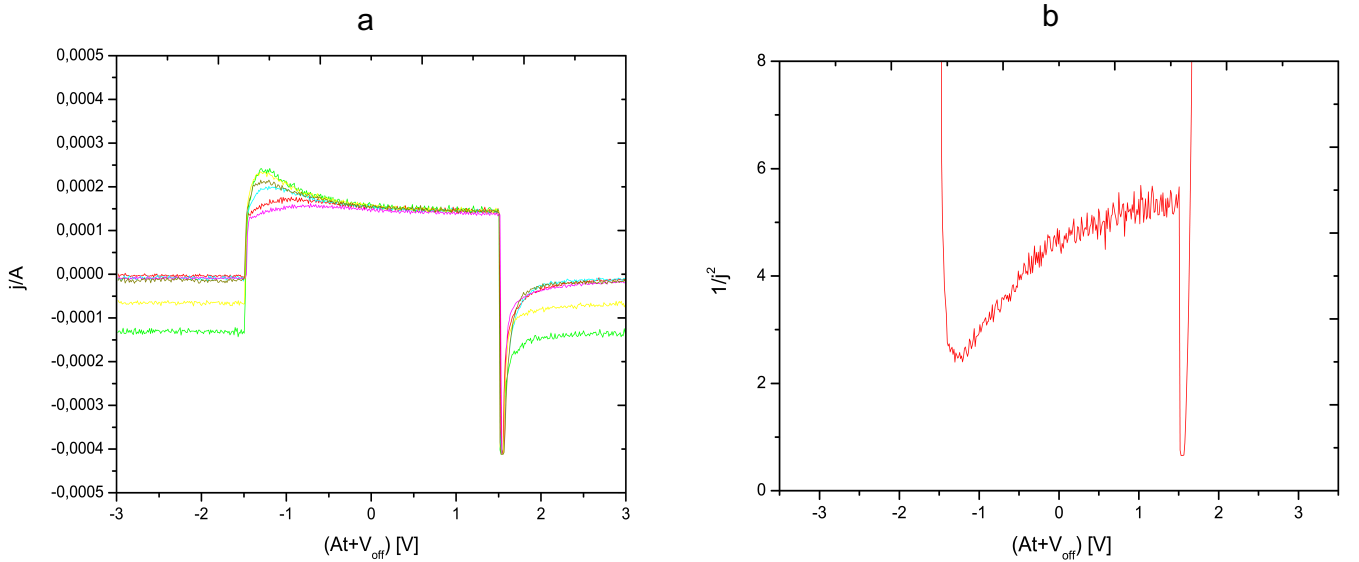
Figur 9. Exempel på transient hos prov tillverkat enligt anordningsstrukturen ITO/Spiro-MeOTAD/LiF/Al.

I följande skede tillverkades prover enligt anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al, där det aktiva lagret utgjordes av odopad Spiro-MeOTAD. Mätningarna av dessa prover skedde med CELIV- och foto-CELIV-metoden och mobiliteten av hålen uppskattades igen med formeln 3.1 som ges av Juska et al [101]. Mätningarna gjorda med CELIV-metoden gav ett resultat för mobiliteten  $\mu$  i intrinsisk Spiro-MeOTAD på cirka  $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/Vs$  och mätningarna gjorda med foto-CELIV-metoden gav ett värde för hålmobiliteten på cirka  $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/Vs$ . Dessa värden stämmer väl överens med de dokumenterade värdena för den intrinsiska hålmobiliteten hos Spiro-MeOTAD.

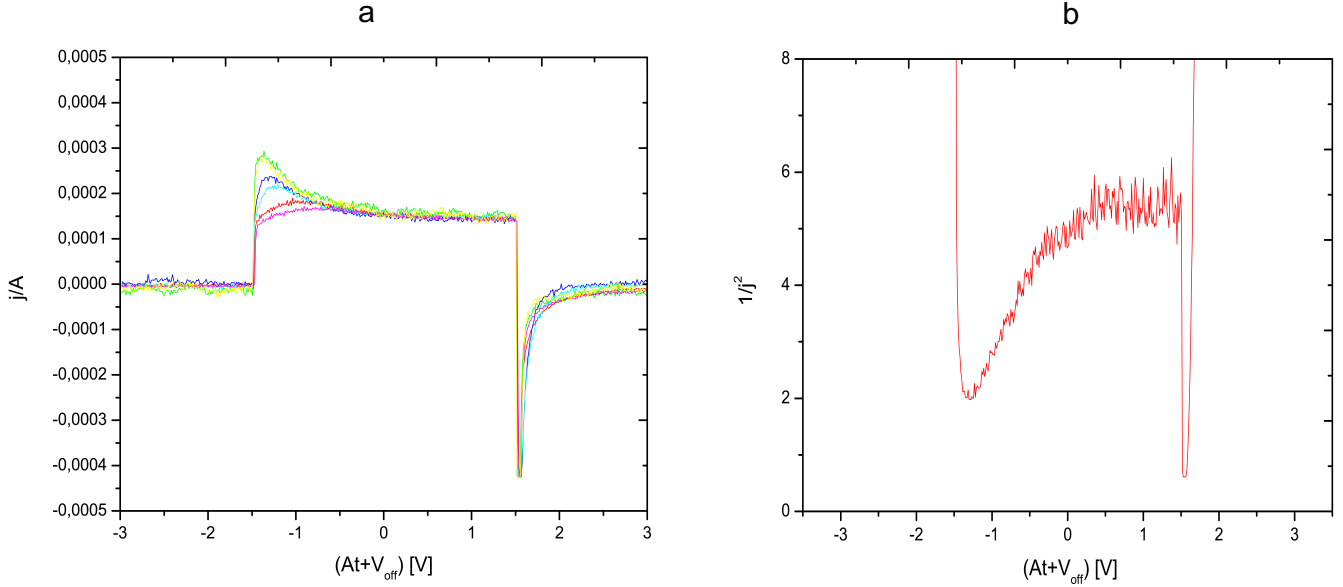


Figur 10. Transienter hos prov tillverkat enligt anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/-Spiro-MeOTAD/LiF/Al, för varierande värden på  $V_{off}$ .

Efter detta skede lämnades ett av proven för syredopning och efter 24 timmar beräknades dopningskoncentrationen med hjälp av dopnings-CELIV-metoden enligt ekvation 3.2. Dopningskoncentrationen uppskattades till cirka  $N_p = 3 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ . Efter 48 timmar beräknades dopningskoncentrationen till  $N_p = 2 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ . Detta värde på dopningen orsakad av syre antas som rimligt och ingen större skillnad noteras mellan dopningsvärdena för två olika tiderna av syredopningen.



Figur 11. a) Transienter med varierande värden på  $A$  hos prov tillverkade enligt anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al efter 24 timmar. b) Lutningen på kurvan  $s$  fås då  $1/j^2$  plottas mot  $At + V_{off}$ .

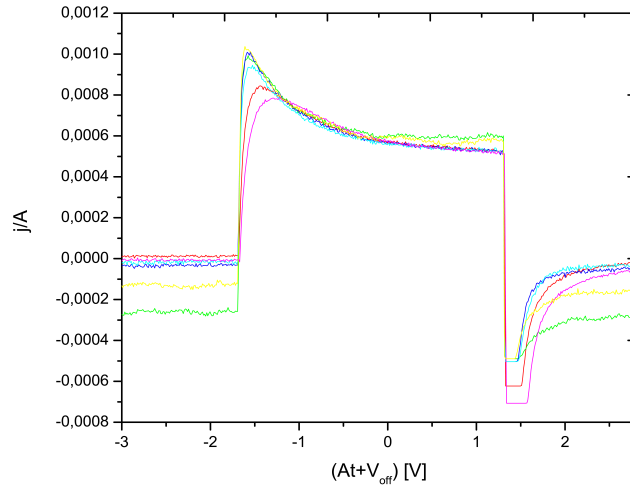


Figur 12. a) Transienter med varierande värden på  $A$  hos prov tillverkade enligt anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al efter 48 timmar. b) Lutningen på kurvan  $s$  fås då  $1/j^2$  plottas mot  $At + V_{off}$ .

## 5.2 FK209-dopad Spiro-MeOTAD

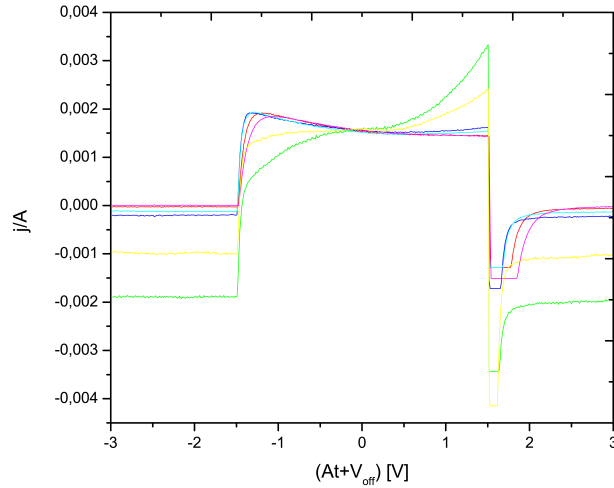
Mätningar utfördes med hjälp av dopnings-CELIV-metoden av prover tillverkade i anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al, där det aktiva Spiro-MeOTAD-lagret dopats med FK209.

En dopningskoncentration på cirka  $N_p = 3 \times 10^{17} \text{ 1/cm}^3$  beräknades med hjälp av dopnings-CELIV-metoden. Dopningskoncentration är därmed högre än hos intrinsisk Spiro-MeOTAD utsatt för syredopning, dock krävs ytterligare mätningar för att kunna fastställa ett säkert resultat.



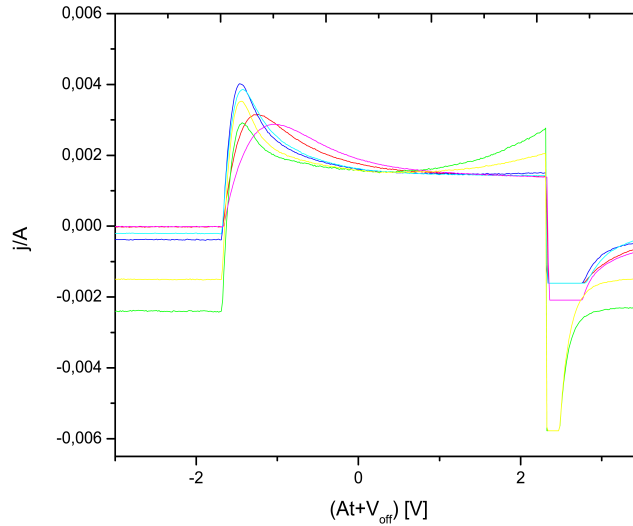
Figur 13. Transienter med varierande värden på  $A$  hos prov tillverkat i anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al med FK209-dopad Spiro-MeOTAD.

Efter detta lämnades provet för syredopning under 24 respektive 48 timmar. Efter 24 timmar uppskattades dopningskoncentrationen till  $N_p = 4 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$  och efter 48 timmar beräknades dopningskoncentrationen till  $N_p = 2 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ . Dessa värden för dopningskoncentrationen visar en ökning både i jämförelse med intrinsisk Spiro-MeOTAD och FK209-dopad Spiro-MeOTAD, dock krävs ytterligare mätningar för att kunna dra en säker slutsats. Ingen större skillnad iaktas mellan 24-timmars och 48-timmars syredopning.



Figur 14. Transienter med varierande  $A$  värden hos prov tillverkade enligt anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al med FK209-dopad Spiro-MeOTAD, efter 24 timmar.





Figur 15. Transienter med varierande  $A$  värden hos prov tillverkade enligt anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al med FK209-dopad Spiro-MeOTAD, efter 48 timmar.

### 5.3 LiTFSI-dopad Spiro-MeOTAD

Mätningarna med CELIV-metoden av de LiTFSI-dopade proverna tillverkade i anordningsstrukturen ITO/PEDOT:PSS/Spiro-MeOTAD/LiF/Al gav inga resultat och var kortslutna. Detta kan tänkas vara ett resultat av problem med själva dopningen eller tillverkningen av proverna, alternativt uppstod problemet som ett resultat av fel vid själva mätningarna. För att kunna dra definitiva slutsatser krävs ytterligare tillverkningar och mätningar av LiTFSI-dopade anordningar tillverkade i denna anordningsstrukturen.

Resultaten belyser det faktum att intrinsisk Spiro-MeOTAD innehar en för låg hålmobilitet för att kunna utnyttjas i högeffektiva perovskitsolceller. Den nuvarande lösning på detta problem innebär att man dopar Spiro-MeOTAD för att kunna öka mobiliteten hos hålen. På detta sätt fungerar dopad Spiro-MeOTAD som ett effektivt håltransporterande material i högpresterande perovskitsolceller.

Trots detta, finns det fortfarande en del frågor som behöver besvaras. För det första är den dyra kostnaden av Spiro-MeOTAD ett problem för framtidens perovskitsolceller då detta ökar kostnaden av tillverkningen och man bör kunna erbjuda dessa perovskitsolceller till ett tillräckligt lågt pris. Sublimationsgraden av Spiro-MeOTAD är också en viktig faktor och Spiro-MeOTAD med höga värden på sublimationsgrad kostar ytterligare mera än Spiro-MeOTAD med låga sublimationsvärden. Själva dopningen av det aktiva Spiro-MeOTAD-lagret leder trots dess ökning av hålmobiliteten till problem med anordningens stabilitet. Stabiliteten hos perovskitsolceller är en av de viktigaste frågorna som behöver besvaras för att kun-

na tillverka perovskitsolceller som är stabila på längre sikt, vilket även betyder att stabiliteten är en av de viktigaste faktorerna för att utveckla perovskitsolceller med en välspriidd användning.

Slutligen belyser resultaten det faktum att det är svårt att reproducera anordningar med likadana egenskaper. I framtiden kommer det att vara avgörande att kunna tillverka reproducerbara perovskitsolceller med samma egenskaper utan större variationer i prestanda. Vid användning av Spiro-MeOTAD kommer det att vara viktigt att uppnå jämförbar dopning av det håltransporterande materialet, såväl som liknande tjocklek av det håltransporterande lagret.

## 6 Slutsatser och sammanfattning

Genom att jämföra mätningar mellan odopad respektive dopad Spiro-MeOTAD går det att konstatera att intrinsisk Spiro-MeOTAD inte uppnår tillräckligt höga mobilitetsvärden för att kunna användas som hålselektivt lager i perovskitsolceller framgångsrikt. Användandet av dopning för att öka hålmobilitet hos Spiro-MeOTAD leder dock till ökade kostnader, vilket i slutändan betyder att Spiro-MeOTAD är ett väldigt dyrt håltransporterande material.

Utöver detta leder dopningsämnen som t-BP och LiTFSI till en nedbrytning av perovskitmaterialet vilket minskar på perovskitsolcellens prestanda.

Spiro-MeOTAD-lagrets acceleration av nedbrytningen av perovskitmaterial är till en viss del överraskande, och denna termiska och fukt-inducerade nedbrytning av perovskitsolceller av det håltransporterande lagret har lett till många undersökningar. I dessa undersökningar observerades en väldigt snabb degradering av perovskitfilmen. Ytterligare temperaturökning ledde till en minskning av perovskitsolcellens prestanda som var betydligt större för anordningar med Spiro-MeOTAD, P3HT och PTAA som håltransportlager. [91]

En förbättrad anordningsstabilitet hos perovskitsolceller observerades då Litiumsaltet avlägsnades, i och med att Litiumsaltet absorberar fukt.

Ett sätt att förhindra detta är att introducera ett buffertlager mellan perovskitlagret och håltransportlagret [92]. Buffertlagret förbättrar anordningens verkningsgrad tack vare en förbättrad fyllnadsfaktor. Inkluderandet av buffertlagret leder till en reducering av tjockleken av det håltransporterande lagret. Detta orsakar en minskning i serieresistansen vilket förbättrar fyllnadsfaktorn. Högpresterande perovskitsolceller är kraftigt beroende av ett håltransportlager, detta betyder att användningen av ett håltransportlager är oersättligt för perovskitsolcellernas framtida plats bland de redan etablerade teknologierna.

Dock kommer det att krävas en lösning på de höga kostnaderna av Spiro-MeOTAD, vilket i slutändan kommer att betyda att ett nytt alternativt håltransport-

terande material kommer att behöva utvecklas, för att ersätta dopad Spiro-MeOTAD som håltransportlager i perovskitsolceller. Utöver problemet med det håltransporterande materialet i perovskitsolceller, finns det en mängd andra problem som kräver lösningar. För att en tunnfilmsfotovoltaisk anordning skall kunna räknas som kommersiellt genomförbar krävs det att den uppfyller vissa riktlinjer gällande dess miljöstabilitet.

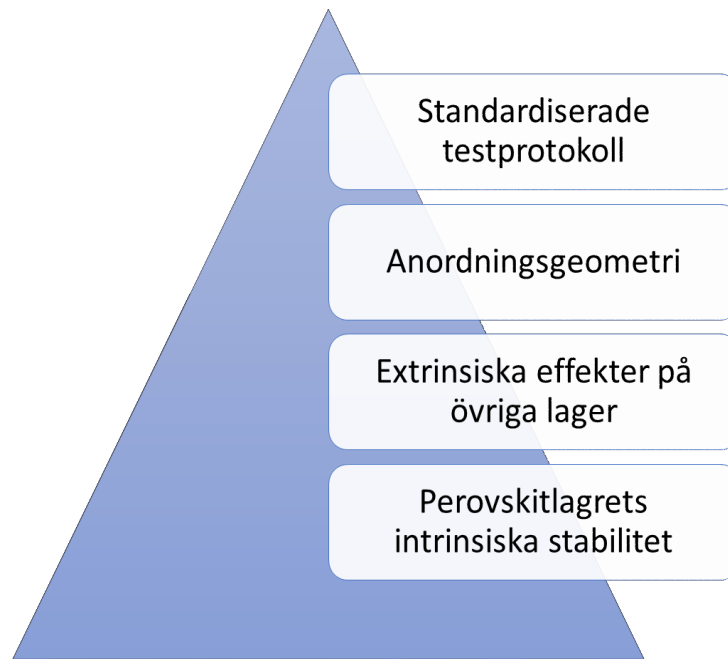
För tillfället är den dåliga stabiliteten hos perovskitsolceller ett hinder för att de skall kunna kommersialiseras. Det huvudsakliga problemet som orsakar den dåliga stabiliteten är perovskitmaterialets kontakt med de andra lagren och gränsytorna som existerar inom anordningen. De kemikaliska processerna som orsakar degradering av perovskitsolceller [93] kan identifieras av fyra huvudsakliga faktorer: 1) syre och fukt, 2) UV-ljus, 3) lösningsbearbetning och 4) termiska effekter.

Ett flertal rapporter har föreslagit att vatten är katalysatorn för den irreversibla degraderingen av perovskitmaterialet. Detta är ett stort problem för livstiden hos perovskitsolceller och detta försvåras ytterligare av biprodukterna. En av dessa är  $\text{PbI}_2$  som är löslig i vatten och kan förorsaka märkbara problem inom ekosystemet. Ett alternativ för en lösning är att stärka bindningen mellan katjon och metallhaliden, vilket ökar perovskitmaterialets resistans för fukt [38]. På grund av perovskitmaterialets känslighet att brytas ned vid kontakt med fukt kommer inkapsling att spela en viktig roll i kommersialiseringen av perovskitsolceller och framsteg inom inkapslingstekniker kommer att vara väldigt viktiga.

Degradering av perovskitlagret förorsakas även av höjda temperaturer och i och med att perovskitsolceller kommer att utsättas för förhöjda temperaturer under deras livstid, är det viktigt att förstå denna degraderingsprocess.

Ström-spännings-kurvorna hos perovskitsolceller påvisar hysteres, där fotovoltaiska parametrar förändras beroende på riktningen och hastigheten av skanningen. Genom att applicera förspänning före mätningar av I-V-karakteristikor ökas energiomvandlingsverkningsgraden hos anordningarna och motsatsen sker vid backspänningen [94]. Uppkomsten av hysteresen och dess mekanism har lett till ett stort forskningsområde. De senaste rapporterna om hysteresen hos perovskitsolceller har uppmärksammat följande orsaker: 1) kornstorleken och dess gränser, 2) defekter i tillstånd och ytimperfektioner hos perovskitmaterial, 3) laddningsfällor vid gränsytorna och 4) jonmigration inom perovskitmaterialets kristallstruktur [95-98].

Jonmigrationen är en annan huvudsaklig egenskap hos perovskitsolceller som kan påverka anordningens prestanda [99] Jonmigrationen anses vara en av huvudorsakerna till hysteresen hos perovskitsolceller.[94,100] En sammanfattning över de viktigaste problemen för perovskitsolcellernas stabilitet visas i figur 22.



Figur 16. Sammanfattning av de viktigaste problemen hos perovskitsolceller gällande vidare forskning för förbättrad stabilitet.

Utvecklingen av stabila perovskitsolceller kräver en övervägning av anordningen som ett helt system i motsats till att enbart fokusera på individuella komponenter.

Framtida tillvägagångssätt bör ta i beaktande följande för att förbättra stabiliteten: passlig inkapsling och förbättrad stabilitet hos själva perovskitmaterialiet mot fukt. Inkapslingen kommer att leda till att perovskitsolcellerna når en idealisk livstid, vilket bestäms i kontrollerade miljöer, medan förbättrad stabilitet hos perovskitsolcellerna kommer att accelerera teknologin att nå sitt slutmål, vilket är kommersialisering.

Kommersialiseringen av perovskitsolceller är av stor vikt, då det finns ett stort behov av solceller med enkla tillverkningsmetoder och låga kostnader. Solenergi är en riklig och ren energikälla och därmed är det nödvändigt att utveckla olika anordningar som kan utnyttja den. Perovskitsolceller har bra möjligheter att kommersialiseras men det krävs att problemen som förknippas med perovskitsolceller åtgärdas. Utöver problemen som associeras med perovskitsolcellernas stabilitet, bör forskningen fortsättas kring upptäckten av nya och förbättrade håltransporterande material.

## Referenser

- [1] Tadas Malinauskas et al., Enhancing Thermal Stability and Lifetime of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Molecular Engineering of the Hole-Transporting Material Spiro-OMeTAD, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 11107-11116 (2015)
- [2] Feng Hao, Constantinos C. Stoumpos, Robert P. H. Chang och Mercouri G. Kanatzidis, Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Apectrum in Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8094-8099 (2014)
- [3] Michael Grätzel och Shahzada Ahmad, Perovskite as Light Harvester: A Game Changer in Photovoltaics, Samrana Kazim, Mohammad Khaja Nazeeruddin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 2812-2824 (2014)
- [4] Laura Calió, Samrana Kazim, Michael Grätzel och Shahzada Ahmad, Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 14522-14545 (2016)
- [5] Victoria Gonzalez-Pedro et al., General Working principles of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  Perovskits Solar Cells, *Nano Lett.* **14**, 888-893 (2014)
- [6] Henry J. Snaith, Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3623-3630 (2013)
- [7] Zonglong Zhu et al., Polyfluorene Derivatives are High-Performance Organic Hole-Transporting Materials for Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 7357-7365 (2014)
- [8] John Cullerne, *Penguin Dictionary of Physics*, Market House Books Ltd (2009)
- [9] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons Ltd (2005)
- [10] Peter Fortescue, Graham Swinerd and John Stark, *Spacecraft Systems Engineering*, John Wiley and Sons Ltd (2011)
- [11] William D. Callister, Jr. and David G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*, John Wiley and Sons (Asia) Pte Ltd (2011)
- [12] S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angew. Chem.* **126**, 2854-2867 (2014)

- [13] Ya-Kun Wang et al., Dopant-Free Spiro-Triphenylamine/Fluorene as Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 1375-1381 (2016)
- [14] Lei Meng, Jingbi You, Tzung-Fang Guo och Yang Yang, Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells, *Acc. Chem. Res* **49**, 155-165 (2016)
- [15] Emilio J. Juarez-Perez et al., Role of The Selective Contacts in the Performance of Lead Halide Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 680-685 (2014)
- [16] Hyun Suk Jung and Nam-Gyu Park, Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices, *Material Views* **11**, 10-25 (2015)
- [17] Marius Franckevicius et al., A Dopant-Free Spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']-dithiophene] Based Hole-Transport Material for Efficient Perovskite Solar Cells, *Mater. Horiz* **2**, 613-618 (2015)
- [18] Zafer Hawash et al., Air-Exposure Induced Dopant Redistribution and Energy Level Shifts in Spin-Coated Spiro-MeOTAD Films, *Chem Mater* **27**, 562-569 (2015)
- [19] Arianna Marchioro et al., Unravelling the Mechanism of Photoinduced Charge Transfer Processes in Lead Iodide Perovskite Solar Cells, *Nature Photonics* **8**, 250-255 (2014)
- [20] Anurag Krishna et al., Novel Hole Transporting Materials Based on Triptycene Core for High Efficiency Mesoscopic Perovskite Solar Cells, *Chem. Sci.* **5**, 2702-2709 (2014)
- [21] Guichuan Xing et al., Long-Range Balanced Electron and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , *Sciencemag.* **342**, 344-347 (2013)
- [22] Oscar A. Jaramillo-Quintero, Rafael S. Sanchez, Marina Rincon and Ivan Mora-Sero, Bright Visible-Infrared Light Emitting Diodes Based on Hybrid Halide Perovskite with Spiro-OMeTAD as a Hole-Injecting Layer, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1883-1890 (2015)
- [23] Nam Joong Jeon et al., Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells, *Nature* **517**, 476-481 (2015)
- [24] Agustín Molina-Ontoria et al., Benzotrithiophene-Based Hole-Transporting Materials for 18.2% Perovskite Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 6270-6274 (2016)

- [25] Uli Würfel, Andreas Cuevas, Fellow, IEEE and Peter Würfel, Charge Carrier Separation In Solar Cells, IEEE Journal of Photovoltaics Vol. **5**, No. 1, 461-469 (2015)
- [26] Oskar J. Sandberg et al., Determination of Surface Recombination Velocities at Contacts in Organic Semiconductor Devices Using Injected Carrier Reservoirs, Phys. Rev. Lett. **118**, 076601-1-076601-5 (2017)
- [27] Erin L. Ratcliff, Brian Zacher and Neal R. Armstrobg, Selective Interlayers and Contacts in Organic Photovoltaic Cells, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 1337-1350 (2011)
- [28] Ye Zhang et al., Charge Selective Contacts, Mobile Ions and Anomalous Hysteresis in Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells, Mater. Horiz. **2**, 315-322 (2015)
- [29] Oskar J. Sandberg, Anton Sundqvist, Mathias Nyman och Ronald Österbacka, Relating Charge Transport, Contact Properties and Recombination to Open-Circuit Voltage in Sandwich-Type Thin-Film Solar Cells, Phys. Rev. Applied **5**, 044005-1-044005-14 (2016)
- [30] Henry J. Snaith et al., Efficiency Enhancements in Solid-State Hybrid Solar Cells via Reduced Charge Recombination and Increased Light Capture, Nano Letters Vol. **7**, No. 11, 3372-3376 (2007)
- [31] Xichuan Yang et al, Progress in Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells, Journal of Energy Chemistry **27**, 650-672 (2018)
- [32] Naomi Oreskes, The Scientific Consensus on Climate Change, Science Vol.**306**, 1686 (2004)
- [33] Nicholas Stern, The Economics of Climate Change: The Stern Review, Cambridge University Press: New York, 2007
- [34] Kevin Anderson and Alice Bows, Beyond 'Dangerous' Climate Change: Emission Scenarios for a New World, Philos. Trans. R. Soc. Vol.**369**, 20-44 (2011)
- [35] Nathan S. Lewis och Daniel G. Nocera, Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **103**, 15729-15735 (2006)
- [36] Martin A. Green et al., Solar Cell Efficiency Tables (Version 41), Prog. Photovoltaics, **21**, 1-11 (2013)

- [37] Vasilis Fthenakis och Hyung Chul Kim, Photovoltaics: Life-Cycle Analyses, Sol. Energy Vol. **85**, 1609-1628 (2011)
- [38] Erik Alsema, Energy Pay-Back Time and CO<sub>2</sub> Emissions of PV Systems, Prog. Photovoltaics **8**, 17-25 (2000)
- [39] Vasilis M. Fthenakis, Hyung Chul Kim and Erik Alsema, Emissions from Photovoltaic Life Cycles, Environ. Sci. Technol. **42**, 2168-2174 (2008)
- [40] Prashant V. Kamat, Kevin Tvrdy, David R. Baker and James G. Radich, Beyond Photovoltaics: Semiconductor Nanoarchitectures for Liquid-Junction Solar Cells, Chem. Rev. **110**, 6664-6688 (2010)
- [41] Bernard Kippelen and Jean-Luc Bredas, Organic Photovoltaics, Energy Environ. Sci. **2**, 251-261 (2009)
- [42] Michael Grätzel, René A. J. Janssen, David B. Mitzi och Edward H. Sargent, Materials Interface Engineering for Solution-Processed Photovoltaics, Nature **488**, 304-312 (2012)
- [43] A. Shah et al., Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells, Science **285**, 692-698 (1999)
- [44] Tito Trindade, Paul O'Brien and Nigel L. Pickett, Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives, Chem. Mater. **13**, 3843-3858 (2001)
- [45] Dongqin Bi et al., Efficient Luminescent Solar Cells Based on Tailored Mixed-Cation Perovskites, Sci. Adv. **2**, 1-7 (2016)
- [46] J. Britt and C. Ferekides, Thin-Film CdS/CdTe Solar Cell with 15.8 % Efficiency, Appl.Phys. Lett. **62**, 2851-2852 (1993)
- [47] Ingrid Repins et al., 19.9%-Efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sup>2</sup> Solar Cell with 81.2% Fill Factor, Prog. Photovoltaics **16**, 235-239 (2018)
- [48] Teodor K. Todorov, Kathy Reuter och David B. Mitzi, High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber, Adv. Mater. **22**, E156-9 (2010)
- [49] G. Yu et al., Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, Science **270**, 1789-1791 (1995)
- [50] U. Bach et al., Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells with High Photon-to-Electron Conversion Efficiencies, Nature **395**, 583-585 (1998)



- [51] Hui-Seon Kim et al, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Sub-micron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.* **2**, 591 (2012)
- [52] Michael M. Lee et al., Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science* **338**, 643-647 (2012)
- [53] John Melas-Kyriazi et al., The Effect of Hole Transport Material Pore Filling on Photovoltaic Performance in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* **1**, 407-414 (2011)
- [54] Amalie Dualeh, Thomas Moehl, Mohammad K. Nazeeruddin och Michael Grätzel, Temperature Dependence of Transport Properties of Spiro-MeOTAD as a Hole Transport Material in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Nano* **7**, 2292-2301 (2013)
- [55] Mingkui Wang et al., Enhanced-Light-Harvesting Amphiphilic Ruthenium Dye for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1821-1826 (2010)
- [56] Sang Do Sung et al., 14.8% Perovskite Solar Cells Employing Carbazole Derivatives as Hole Transporting Materials, *Chem. Commun.* **51**, 14161-14163 (2014)
- [57] Samuel D. Stranks et al., Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber, *Science* **342**, 341-344 (2013)
- [58] Qingfeng Dong et al., Electron-Hole Diffusion Lengths  $> 175 \mu\text{m}$  in Solution Grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Single Crystals, *Science* **347**, 967-970 (2015)
- [59] Hui-Seon Kim, Sang Hyuk Im och Nam-Gyu Park, Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research, *J. Phys. Chem. C* **118**, 5615-5625 (2014)
- [60] Nam-Gyu Park, Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2423-2429 (2013)
- [61] Nam Joong Jeon et al., Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells, *Nature* **517**, 476-480 (2015)
- [62] Letian Dou et al., Solution-Processed Hybrid Perovskite Photodetectors with High Detectivity, *Nat. Commun.* **5**, 5404 (2014)

- [63] Felix Deschler et al., High Photoluminescence Efficiency and Optically-Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors, *J. Phys.Chem. Lett.* **5**, 1421-1426 (2014)
- [64] Tsung Sheng Kao et al., Lasing Behaviours Upon Phase Transition in Solution-Processed Perovskite Thin Films, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 231108 (2014)
- [65] Xing G. et al., Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable Perovskites for Lasing, *Nat. Mater.* **13**, 476-480 (2014)
- [66] Kai Chen et al., Effect of Carrier Thermalization Dynamics on Light Emission and Amplification in Organometal Halide Perovskites, *J.Phys. Chem. Lett.* **6**, 153-158 (2014)
- [67] Lidón Gil-Escrig et al., Efficient Photovoltaic and Electroluminescent Perovskite Devices, *Chem. Commun.* **51**, 569-571 (2015)
- [68] Robert L. Z. Hoyer et al., Enhanced Performance in Fluorene-Free Organometal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes Using Tunable, Low Electron Affinity Oxide Electron Injectors, *Adv. Mater.* **27**, 1414-1419 (2015)
- [69] Naresh K. Kumawat, Amrita Dey, K. L. Narasimhan och Dinesh Kabra, Near Infrared to Visible Electroluminescent Diodes Based on Organometallic Halide Perovskites: Structural and Optical Investigation, *ACS Photonics* **2**, 349-354 (2015)
- [70] Zhi-Kuang Tan et al., Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite, *Nat. Nano.* **9**, 687-692 (2014)
- [71] Young-Hoon Kim et al., Multicolored Organic/Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.* **27**, 1248-1254 (2014)
- [72] Jeong-Hyeok Im et al., 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell, *Nanoscale* **3**, 4088-4093 (2011)
- [73] Constantinos C. Stoumpos, Christos D. Malliakas och Mercouri G. Kanatzidis, Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties, *Inorg. Chem.* **52**, 9019-9038 (2013)
- [74] Belen Suarez et al., Recombination Study of Combined Halides(Cl, Br, I) Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1628-1635 (2014)

- [75] Giles E. Eperon et al., Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells, *Energy Environ. Sci.* **7**, 982-988 (2014)
- [76] Jun Hong Noh et al., Chemical Management For Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells, *Nano Lett.* **13**, 1764-1769 (2013)
- [77] Nurxat Nuraje och Kai Su, Perovskite Ferroelectric Nanomaterials, *Nanoscale* **5**, 8752-8780 (2013)
- [78] Yasemin Kutes et al., Direct Observation of Ferroelectric Domains in Solution-Processed  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Thin Films, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3335-3339 (2014)
- [79] G. C. Papavassiliou, Three- and Low-Dimensional Inorganic Semiconductors, *Prog. in Solid State Chem.* **25**, 125-270 (1997)
- [80] Teruya Ishihara, Optical Properties of PbI-based Perovskite Structures, *J. of Lumin.* **60-61**, 269-274 (1994)
- [81] David B. Mitzi, Templating and Structural Engineering in Organic-Inorganic Perovskites, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1-12 (2001)
- [82] Lioz Etgar et al., Mesoscopic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  Heterojunction Solar Cells, *J. Am.Chem. Soc.* **134**, 17396-17399 (2012)
- [83] Jin Hyuck Heo et al., Efficient Inorganic-Organic Hybrid Heterojunction Solar Cells Containing Perovskite Compound and Polymeric Hole Conductors, *Nature Photon.* **7**, 486-491 (2013)
- [84] Sanjay Tiwari och N. C. Greenham, Charge Mobility Measurement Techniques in Organic Semiconductors, *Opt. Quant. Electron* **41**, 69-89 (2009)
- [85] Oskar J. Sandberg, Mathias Nyman och Ronald Österbacka, Direct Determination of Doping Concentration and Built-In Voltage from Extraction Current Transients, *Organic Electronics* **15**, 3413-3420 (2014)
- [86] Oskar J. Sandberg, Mathias Nyman, Staffan Dahlström och Ronald Österbacka, Effect of the Depletion Layer Capacitance on the Mobility Determination Using Transient Current Extraction of Doping-Induced Charge Carriers, *J. of Photonics for Energy* **8(3)**, 032208 (2018)
- [87] Sergei Baranovski, Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics, John Wiley & Sons, Ltd (2006)

- [88] G. Juska et al., Charge Transport in  $\pi$ -Conjugated Polymers from Extraction Current Transients, *Phys. Rev. B* **62**, R16235(R) (2000)
- [89] Christoph Waldauf et al., Solution-Processed Organic n-Type Thin-Film Transistors, *Adv. Mater.* **15**, 2084-2088 (2003)
- [90] Attila J. Mozer et al., Charge Transport and Recombination in Bulk Heterojunction Solar Cells Studied by the Photoinduced Charge Extraction in Linearly Increasing Voltage Technique, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112104 (2005)
- [91] Severin N. Habisreutinger et al., Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells, *Nano Lett.* **14**, 5561-5568 (2014)
- [92] Wenzhe Li et al., Montmorillonite as Bifunctional Buffer Layer Material for Hybrid Perovskite Solar Cells with Protection from Corrosion and Retarding Recombination, *J. Mater. Chem. A* **2**, 13587-13592 (2014)
- [93] Guangda Niu, Xudong Guo och Liduo Wang, Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells, *J. Mater. Chem. A* **3**, 8970-8980 (2015)
- [94] W. Tress et al., Understanding the Rate-Dependent J-V Hysteresis, Slow Time Component, and Aging in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cells: the Role of a Compensated Electric Field, *Energy Environ. Sci.* **8**, 995-1004 (2015)
- [95] Yuchuan Shao et al., Origin and Elimination of Photo-Current Hysteresis by Fullerene Passivation in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Planar Heterojunction Solar Cells, *Nat. Commun.* **5**, 5784 (2014)
- [96] Jon M. Azpiroz, Edoardo Mosconi, Juan Bisquert och Filippo De Angelis, Defect Migration in Methylammonium Lead Iodide and Its Role in Perovskite Solar Cell Operation, *Energy Environ. Sci.* **8**, 2118-2127 (2015)
- [97] Hui-Seon Kim och Nam-Gyu Park, Parameters Affecting I-V Hysteresis of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Layer, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2927-2934 (2014)
- [98] Stephan van Reenen, Martijn Kemerink och Henry J. Snaith, Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3808-3814 (2015)
- [99] Christopher Eames et al., Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, *Nat. Commun.* **6**, 7497 (2015)

- [100] Pellet N et al., Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 3151-3157 (2014)
- [101] G. Juska et al., New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4946 (2000)